GEORG BÖKMAN

STUDIEN

IN DER

KOBALTPENTAMMINREIHE

STUDIEN

IN DER

KOBALTPENTAMMINREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
(SEKTION II)

DER

KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

AM 24. FEBR. 1909

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VORGELEGT VON

GEORG BÖKMAN
AUS STOCKHOLM.

CENTRALTRYCKERIET, STOCKHOLM 1909

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548322_0029

DEM ANDENKEN MEINES VATERS!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor D:r Julius Sand, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Dissertation entstand, sowie den übrigen Herren Dozenten, denen ich meine wissenschaftl. Ausbildung verdanke, insbesondere Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat D:r Adolph Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Pag.

Einleitung 9

Kapitel I. Absorption von Sauerstoff durch ammoniakalische Kobaltosalzlösung 16

a) Experimenteller Teil 19

b) Theoretischer » :

α) Zusammensetzung der gelösten Sauerstoffverbindung 24

β) Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption 29

Kapitel II. Einwirkung von Jod in absolut alkoholischer Lösung auf Oxykobaltiaknitrat und Kobaltonitrosopentamminnitrat 30

a) Verbindungen mit dem Atomverhältnis Kobalt zu Jod = 1 : 1 32

b) Jodierung von Oxykobaltiaknitrat 36

α) Verarbeitung auf Chloride 37

β) » » Nitrate 40

c) Jodierung von schwarzen Nitrosokobaltopentamminsalze:

α) Jodochloride aus Nitrosochlorid 42

β) Jodonitrate aus Nitrosonitrat 48

d) Chemisches und physikalisches Verhalten der Jodochloride aus Oxy- und Nitrosokobaltpentammine 51

e) Abbuareaktionen 52

f) Geschwindigkeit der Sauerstoffentwickelung bei der Einwirkung von Jodlösung auf festes Oxykobaltiaknitrat 55

α) Experimenteller Teil 56

β) Die Resultate der Versuche 63

γ) Erklärungsversuch 65

Kapitel III. Einwirkung von Brom auf Oxykobaltiaknitrat.

α) Bromide 67

β) Nitrate 73

γ) Schlussfolgerungen 75

Kapitel IV. Die Einwirkung von Stickoxyd auf Lösungen von Kobaltosalze bei Gegenwart von Hydroxylamin und Aethylendiamin.

α) Hydroxylaminverbindungen 76

β) Aethylendiaminverbindungen 80

Kapitel V. Das Nitrosopentamminkobaltooxalat und das Nitrosopentamminkobaltijodidjodat.

α) Das Nitrosopentamminkobaltooxalat 83

β) Das Nitrosopentamminkobaltijodidjodat 83

EINLEITUNG.

Seit den Arbeiten von Berzelius ist es eine allbekannte Tatsache, dass ammoniakalische Lösungen von Kobaltosalzen den Sauerstoff der Luft chemisch binden können. Behandelt man eine solche Lösung genügend lange Zeit mit Sauerstoff oder Luft, so kann man aus dem Reaktionsgemische, nach passender Uebersättigung mit Säuren, Kobaltammoniakverbindungen isolieren, die das Metall in der dreiwertigen Form enthalten.

Auf diesem Wege erhält man, um nur die wichtigsten zu nennen, als Endprodukte die Roseosalze $[Co^{III}(H_2O)(NH_3)_5]R_3$ *, die Purpureosalze $(Co^{III}R(NH_3)_5)R_2$, die Luteosalze $[Co^{III}(NH_3)_6]R_3$ oder die verschiedenen Formen der Kobaltitetrammine $[Co^{III}R_2(NH_3)_4]R$.

Die Chemie dieser einfachen, 1 Kobaltatom im Molekül enthaltenden Kobaltiammine, ist durch die Arbeiten von Jörgensen, A. Werner, K. A. Hofmann u. a. so weit ausgebaut worden, dass man die Untersuchung der einkernigen Kobaltiake im wesentlichen wohl als abgeschlossen betrachten darf. Auch die von A. Werner entwickelten Anschauungen über die Konstitution dieser Komplexsalze haben fast allgemeine Billigung gefunden. Man darf die Grundzüge dieser Wernerschen Anschauungen wohl im allgemeinen als bekannt voraussetzen.

Durch diese von Werner aufgestellten Theorien ist eine ausgezeichnete Klassifikation der anorganischen Komplexsalze erreicht. Schon für die oben erwähnten Salzklassen wurden die Wernerschen Formulierungen gewählt, die ja namentlich dem physikalisch-chemischen Verhalten der einzelnen Salze in vorzüglicher Weise gerecht werden.

---

* R = Cl, Br, J, NO_3, $\frac{SO_4}{2}$, etc.

Die bei der Luftoxydation ammoniakalischer Kobaltosalze als Endprodukte auftretenden Kobaltiammine sind also in ihren konstitutionellen Beziehungen hinreichend definiert. Dagegen sind unsere Kentnisse über den chemischen Mechanismus ihrer Bildung aus Kobaltosalz, Ammoniak und Sauerstoff noch einigermassen lückenhaft.

Wenn man durch eine Lösung von Kobaltosalz in Ammoniakwasser Luft leitet, so kann man je nach der Dauer der Einwirkung intramediäre Kobaltammoniakkomplexe isolieren, die zur Klasse der mehrkernigen Kobaltiake gehören. Es sei gestattet die in dieser Richtung bekannten Tatsachen kurz anzuführen.

Geht man aus von einer Lösung von Kobaltonitrat in Ammoniakwasser, die wahrscheinlich das Kobaltoluteosalz $Co(NH_3)_6(NO_3)_2$ enthält, so ändert sich die Farbe der Lösung bei dem Durchsaugen von Luft von hellrot nach schwarzbraun. Schon nach wenigen Minuten krystallisiert in prachtvollen, fast schwarzen Nadeln eine sehr merkwürdige Verbindung aus, Oxykobaltiaknitrat, das nach den Untersuchungen von Vortmann und Mylius die Zusammensetzung $Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4$ besitzt.

Dieses Oxykobaltiaknitrat zählt zu den eigenartigsten Verbindungen der anorganischen Chemie. Seine augenfälligste Eigenschaft ist, beim Erwärmen mit Säuren neben Kobaltosalz und Ammonsalz reinsten gasförmigen Sauerstoff zu liefern. Es giebt wohl kaum eine einfachere Methode um in wenigen Minuten reinen Sauerstoff aus Luft zu gewinnen als der hier skizzierte Weg über das Oxykobaltiaknitrat.

Sehr wichtig ist nun die Tatsache, dass Oxykobaltiaknitrat mit Säuren nur Kobaltosalz, aber kaum Spuren von echten Kobaltiamminen liefert. Sucht man einen Ausdruck für die Konstitution dieses Salzes, so wird man dieses Verhalten gegen Säuren, die leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffes, vor allem berücksichtigen müssen.

Nach der Formulierung

$$\left[Co^{II}\ldots O(NH_3)_5\right](NO_3)_2$$
$$\left[Co^{II}\ldots \underset{\|}{O}(NH_3)_5\right](NO_3)_2$$

hat das ungesättigte Sauerstoffmolekül mit seinen zwei »Partialvalenzen» (Thiele) die sechsten »Nebenvalenzen» (Werner) der beiden Kobaltatome neutralisiert. Bei der Einwirkung von Säuren drängen pro 1 Kobalt je sechs Wassermoleküle den Sauerstoff und die

Ammoniakgruppen aus dem Komplex unter Bildung von gasförmigem Sauerstoff und Hexaaquokobaltosalz.

Man könnte dem Oxykobaltiaknitrat auch die Formel eines echten Peroxydes mit dreiwertigem Kobalt geben

$$\begin{array}{l} Co - O(NH_3)_5(NO_3)_2 \\ \qquad\;\, | \\ Co - O(NH_3)_5(NO_3)_2. \end{array}$$

Ein solches Salz würde aber wohl mit Salpetersäure Kobaltinitratopentamminnitrat und Hydroperoxyd liefern müssen, oder auch Rosesalz und Hydroperoxyd.

Jedenfalls steht fest, dass Oxykobaltiaknitrat bei Säurebehandlung nicht irgendwelche Kobaltiammine zu liefern vermag. Dieses erste fassbare Produkt der Luftoxydation ammoniakalischer Kobaltonitratlösung muss also, weil es zur Kobal*ti*amminbildung unfähig ist, im Reaktionsgemenge sich umlagern, oder es muss in einem zweiten Stadium der Reaktion, unter Bildung tauglicherer Verbindungen, verschwinden.

Tatsächlich bleibt nun die Reaktion nicht beim Oxykobaltiaksalz stehen. Wenn man durch ammoniakalische Kobaltnitratlösung tagelang Luft leitet, unbekümmert um die zuerst eintretende Oxykobaltiakfällung, so treten in der Lösung allmählich blauschwarze Krystallmassen auf, die beim Behandeln mit Salpetersäure übergehen in Anhydrooxykobaltiaknitrat der Zusammersetzung $Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$. Die Konstitution wird man analog der des Oxykobaltiakes zu

$$\begin{array}{l} \left[\overset{I}{Co} \ldots O(NH_3)_5 \right](NO_3)_3 \\ \qquad\qquad \vdots \\ \left[\overset{III}{Co} \ldots O(NH_3)_5 \right](NO_3)_2 \end{array}$$

annehmen müssen, denn die Formulierung als echtes Peroxyd

$$\begin{array}{l} \left[\overset{III}{Co} - O(NH_3)_5 \right](NO_3)_2 \\ \left[\overset{IV}{Co} - O(NH_3)_5 \right](NO_3)_3 \end{array}$$

würde die gewiss unwahrscheinliche Annahme eines vierwertigen Kobaltatomes in sich schliessen.

Der Sauerstoff ist hier zwar fester gebunden als im Oxykobaltiaksalz — heisse Salpetersäure zersetzt Anhydrooxykobaltiaknitrat nicht — aber Kobaltiammoniakkomplexe sind ja ganz allgemein beständiger, als die mit zweiwertigem Kobalt. Uebrigens werden

auch die Anhydrooxykobaltiake mit reinem Wasser unter Sauerstoffentwickelung zersetzt.

Wichtig ist nun, dass Anhydrooxykobaltiaknitrat, mit schwefliger Säure und rauchender Salzsäure behandelt, Chloropurpureochlorid, $CoCl(NH_3)_5Cl_2$, liefert; pro 1 Molekül Anhydrosalz entsteht 1 Molekül Purpureochlorid und 1 Molekül Kobaltosalz.

In den Anhydrooxykobaltiaken liegt also das erste Zwischenprodukt vor, das zur Kobaltiamminbildung fähig ist; sicher kann aber auch diese Salzreihe nicht das Endprodukt der Reaktion zwischen Sauerstoff und ammoniakalischen Kobaltosalzen sein. Denn in diesem Falle könnte aus einer gegebenen Menge Kobaltosalz durch Luftoxydation der ammoniakalischen Lösungen nur die Hälfte des Kobalts als Kobaltiammin (Purpureosalz) gewonnen werden.

Nun lassen sich tatsächlich bei andauernder Durchlüftung ammoniakalischer Kobaltosalzlösungen Verbindungstypen isolieren, die den echten Kobaltiamminen schon näher stehen. Auf die beiden ersten Reaktionsstufen, Oxykobaltiak und Anhydrooxykobaltiak, folgt als drittes Zwischenstadium die Bildung von Substanzen vom Typus

$$Cl_2\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl_2,$$

die Vortmannschen Salze. Dieselben bilden sich nach den Angaben Werners wenn man die Luftoxydation von Kobaltoammoniaken bei höherer Temperatur leitet.

Beim Einleiten von Luft in eine Aethylendiamin enthaltende Lösung von Kobaltnitrat entsteht eine Verbindung, die nach Werner die Konstitution

$$(NO_3)_3\left[Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(en)_2\right]NO_3\left[\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(en)_2\right]NO_3\left[\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(en)_2\right]NO_3$$

besitzt, in dem also vier Kobaltatome im Komplex angenommen werden.

Es wurden oben die wichtigsten Zwischenprodukte geschildert, die sich bei der Oxydation von Kobaltosalzen in Ammoniakwasser bilden. Die einkernigen Kobaltiammine erscheinen nun als Spaltungsstücke von intermediären Polykobaltkomplexen. Die Uebergänge von einem Glied der Entwickelungsreihe zu einem folgenden, sind

noch nicht geklärt; so ist noch unbekannt wie die Oxydation von Oxykobaltiaksalzen zu Anhydrooxykobaltiaksalzen erfolgt. Jedenfalls ist es ein sehr komplizierter Weg, der von dem Anfangsgemenge Kobaltosalz, Ammoniak, Wasser, mit Sauerstoff zu den Endprodukten führt, die bei der Säurespaltung echte Kobaltiammine geben.

Die ganze Reaktionsfolge zeigt wie schwierig das Sauerstoffmolekül aufgespalten wird. Als ungesättigtes Molekül wird Sauerstoff wohl koordinativ (durch Neben- und Partialvalenzen) gebunden; die Zerlegung der intermediären mehrkernigen Kobaltiake unter Sprengung der Sauerstoff-Sauerstoffbindung erfolgt schwierig.

Viel einfacher und glatter erhält man Kobaltiammine, wenn man auf Lösungen von Kobaltosalz in Ammoniakwasser Jod einwirken lässt; hier entstehen sehr leicht Roseo- und Luteosalze.

Sehr übersichtlich erfolgt die Kobaltiamminbildung, wenn man ammoniakalische Kobaltosalzlösungen mit Stickoxyd behandelt. Zuerst scheiden sich schwarze Salze aus, z. B. Kobaltonitrosopentammindichlorid

$$Co^{II} \cdots (O=N)(NH_3)_5Cl_2$$

$$Co^{II} \quad (O \quad N)NH_3)_5Cl_2,$$

die mit Säuren Kobaltosalz, Ammonsalz und Stickoxyd, dagegen keine Spur eines Kobaltiammines liefern. Die schwarzen Nitrosopentammine gleichen also ganz den Oxykobaltiaken. Während aber bei den Oxykobaltiaken eine Umlagerung in echte Peroxyde nach

$$\begin{array}{lll} Co^{II} \cdots O(NH_3)_5R_2 & & Co^{III}-O(NH_3)_5R_2 \\ Co^{II} \quad O(NH_3)_5R_2 & \rightarrow & Co^{III}-O(NH_3)_5R_2 \end{array}$$

sich nicht realisieren lässt, erfolgt eine vergleichbare Umlagerung sehr leicht bei den Kobaltonitrosopentamminen, die spontan unter Rotfärbung echte Kobaltipentammine geben, Derivate einer untersalpetrigen Säure:

$$\begin{array}{lll} Co^{II} \cdots (O=N)(NH_3)_5R_2 & & Co^{III}-O-N(NH_3)_5R_2 \\ \vdots & \rightarrow & \vdots \\ Co^{II} \cdots (O=N)(NH_3)_5R_2 & & Co^{III}-O-N(NH_3)_5R_2, \end{array}$$

die nun von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen werden.

In den vorhergehenden Zeilen wurde eine kurze Uebersicht über das Verhalten von ammoniakalischen Kobaltosalzlösungen gegenüber oxydierenden Agentien gegeben, soweit es sich aus den bisher bekannten Tatsachen und Untersuchungen ergiebt.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen um speziell die Oxydierung von Kobaltoammoniaken durch gasförmigen Sauerstoff und Stickoxyd näher zu studieren und um die Umwandlungsfähigkeit der intermediär auftretenden komplizierteren Kobaltoverbindungen in einfachere Kobaltiammine näher zu untersuchen.

INHALTSÜBERSICHT.

Es sei gestattet die Richtung, in der sich die hier niedergelegten Untersuchungen bewegen, in einer kurzen Zusammenstellung der einzelnen Arbeitsgebiete zu praecisieren.

I. Es wurde durch gasanalytische Versuche gemessen, wie gross die Sauerstoffabsorption ist, wenn eine gegebene Menge Kobaltosulfat bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak in wässeriger Lösung mit Sauerstoff gesättigt wird. Der zeitliche Verlauf der Sauerstoffbindung wurde verfolgt, vor allem aber der Endzustand der Reaktion untersucht. Es ergab sich aus einer Reihe gut miteinander übereinstimmender Versuche das Resultat:

Pro 1 Molekül Kobaltosalz werden nur $^1/_3$ Molekül Sauerstoff (O_2) gebunden.

II. Bei der Einwirkung von Sauerstoff oder Stickoxyd auf ammoniakalische Kobaltonitratlösungen erhält man Oxykobaltiaknitrat, resp. die schwarzen Krystalle von Kobaltonitrosopentamminnitrat. Die Analogie beider Salze zeigt sich auch, als die Einwirkung von Jod auf beide Verbindungen untersucht wurde. Beide Substanzen liefern so grünfarbige Jodopentamminkobaltikomplexe, indem gleichzeitig Sauerstoff, resp. Stickstoff entweicht.

Das Kapitel enthält speziell experimentelle Angaben über

1) Jodopentamminkomplexe aus Oxykobaltiaknitrat + Jod.

2) Jodopentamminkomplexe aus Nitrosopentamminkobaltosalze + Jod.

3) Geschwindigkeit der Sauerstoffentwickelung bei der Einwirkung von Jodlösung auf festes Oxykobaltiaknitrat.

Die Resultate der diesbezüglichen Untersuchungen lassen sich nicht vorausgreifend in wenigen Worten schildern, so dass hier auf die spezialisierende Beschreibung der Versuche im Texte der folgenden Abhandlung verwiesen sei.

III. Während bei der Einwirkung von Jod in alkoholischer Lösung auf Oxykobaltiaknitrat gasförmiger Sauerstoff frei wird und Kobaltipentammine mit komplex gebundenem Jod auftreten, wirkt Brom in Chloroformlösung in ganz anderem Sinne auf Oxykobaltiaknitrat ein. Bei dieser zweiten Reaktion wird Brom an das Molekül des Oxykobaltiaksalzes addiert; es entweicht keine Spur gasförmigen Sauerstoffes und aus dem zunächst auftretenden Bromadditionsprodukte lassen sich durch Umkrystallisieren aus Mineralsäuren Salze isolieren, die den Anhydrooxykobaltiaken der Formel $Co_2O_2(NH_3)_{10}X_5$ sehr nahe stehen.

Die so isolierten, sauerstoffhaltigen Pentamminverbindungen scheinen aber konstant einen procentisch nur geringfügigen Zusammensetzungsunterschied gegenüber den Anhydrosalzen aufzuweisen. Die nach den Angaben von Mylius zur Kontrolle dargestellten Anhydrosalze zeigten in Uebereinstimmung mit den Untersuchungsresultaten dieses Autors stets das stoechiometrische Verhältnis

$$Co_2X_5,$$

wo X die einwertigen Gruppen NO_3 oder Br bezeichnet.

Die bei der Bromierung von Oxykobaltiaknitrat schliesslich resultierenden Salze ergaben aber, auch nach wiederholter Fraktionierung, stets das Bindungsverhältnis

$$Co_3X_7$$

($X = NO_3$, Br, Cl).

IV. Behandelt man Kobaltosalzlösungen mit Aethylendiamin und Stickoxyd, so lassen sich Triaethylendiaminkobaltiverbindungen isolieren.

Eine eigentümliche Verbindung, die unten genauer beschrieben ist, tritt auf wenn man eine Kobaltosalz-Hydroxylaminlösung mit Stickoxydgas oxydiert.

V. Ein neues, charakteristisches Glied der schwarzen Kobaltonitrosopentamminreihe wurde in dem Oxalat $Co_2(ON)_2(NH_3)_{10}(C_2O_4)_2$ isoliert.

Die Einwirkung von Kaliumjodid und Kaliumjodat auf das rote Nitrosopentamminkobaltinitrat führt zu eine Verbindung der Strukturformel

$$\begin{matrix} J_2(NH_3)_5Co \\ (JO_3)_2(NH_3)_5Co \end{matrix} \qquad N_2O_2.$$

I. Absorption von Sauerstoff durch ammoniakalische Kobaltosalzlösung.

Als erstes Einwirkungsprodukt von Sauerstoff auf ammoniakalische Kobaltosalzlösung sind die Oxykobaltiaksalze nachgewiesen. Bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf ammoniakalische Kobaltnitratlösung erhält man glänzende Krystalle, die nach den letzten Untersuchungen von Werner und Mylius* der Formulierung $Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4$ entsprechen. Es sei erwähnt, dass Mylius Analysen von der Verbindung nicht angiebt. Es schien von Interesse die Bildung dieses eigentümlichen Körpers auch in Lösung quantitativ zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurde untersucht, welche Menge Sauerstoff von einer gegebenen Menge Kobaltosalz absorbiert werden konnte. Es sei zunächst kurz geschildert, in welcher Weise die Absorptionsfähigkeit der Kobaltosalzlösung gemessen wurde. Die unerwarteten Ergebnisse dieser Absorptionsversuche sind weiter unten tabellarisch zusammengestellt.

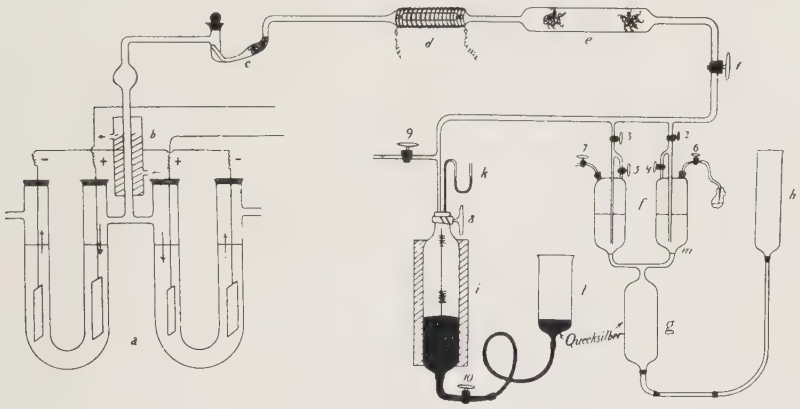
Die benützte Apparatur ist aus der beiliegenden Skizze zu ersehen. In *a* wurde aus Natronlauge an Nickelelektroden Wasserstoff und Sauerstoff enswickelt. Der Sauerstoff passiert zunächst einen Rückflusskühler *b*, wird in *c* durch Kali von eventuell beigemischter Kohlensäure befreit und durch Natronkalk vorgetrocknet. Der kleine elektrische Ofen *d* mit einer Kupferoxydspirale wird durch einen Strom von 3,6 Ampère auf c:a 600° erhitzt. Der durchströmende Sauerstoff wird hier von jeder Spur Wasserstoff befreit und weiter in *e* mit Chlorcalcium getrocknet.

* Zeitschrift f. anorg. Chemie 16.

Die Absorptionspipette besteht aus den beiden, für die Reaktionsflüssigkeiten bestimmten Gefässen *f*, die unter sich und mit *g* kommunicieren; *g* ist mit Quecksilber gefüllt und mit der Niveaubirne *h* dureh Schlauch verbunden.

Das Absorptionsgefäss ermöglicht abgemessene Mengen von Kobaltosalz, Ammonsalz und Natronlauge in einer Sauerstoffatmosphäre zur Mischung zu bringen, so dass die Sauerstoffabsorption vom ersten Moment der Mischung an verfolgt werden konnte.

Die Messpipette *i* ist mit dem doppelt durchbohrten Hahn 8 versehen und kann hierdurch einerseits mit dem kleinen Manometer



Der ganze Apparat ist aus Glas ohne Verwendung von Schlauchverbindungen

k, andererseits mit dem Absorptionsgefässe, bez. dem Gasentwicklungsapparate verbunden werden. Das Niveaugefäss *l* enthält Quecksilber als Sperrflüssigkeit.

Die Versuche wurden jetzt so ausgeführt:

Die Elektrolysierrohre wurden mit Widerstand an die Stadtleitung von 110 Volt angeschlossen, so dass ein Strom von 2,6—2,8 Amp. sie passierte. Heizstrom des elektrischen Öfchens = 3,6 Ampère. Die Hähne sind zunächst so gestellt, dass der Sauerstoff durch den Hahn 9 entweichen kann. Nach kurzer Zeit wird 9 wieder geschlossen und in das linke Absorptionsgefäss eine gemessene Menge Ammonsulfatlösung, bekannter Koncentration, eingefüllt. In das rechte Gefäss wird aus einer Bürette die titrierte Natronlauge eingeführt. Die Wasserverschlüsse bei 6 und 7 werden aufgesetzt,

die Hähne 2 und 3 sowie 6 und 7 geöffnet. Der Hahn 8 schaltet die Messpipette vorderhand aus. Die Hähne 4 und 5 werden einen Moment offen gelassen, dann wieder geschlossen. Der Sauerstoff streicht jetzt durch die Absorptionsgefässe; nach kurzer Zeit kann bei den Wasserverschlüssen ein vollkommen luftfreies Gas nachgewiesen werden.

In das linke Gefäss kommt jetzt ein gemessenes Quantum Kobaltsulfatlösung, deren Koncentration bekannt ist, und der Sauerstoffstrom darf wieder das ganze Absorptionssystem passieren. Nachdem konstatiert worden ist dass dasselbe absolut von Luft befreit ist werden sämtliche Hähne mit Ausnahme von 1 und 8 geschlossen. Der letztere bleibt in der aus der Skizze ersichtlichen Stellung. Die Messpipette ist zuvor durch Heben der Birne *l* mit Quecksilber gefüllt. Wird jetzt der Hahn 10 aufgemacht und *l* gesenkt, strömt Sauerstoff in die Pipette. Dieselbe wird wiederholt mit dem Gase ausgespüllt, indem 1 geschlossen, 9 geöffnet bleibt. Ist bei 9 reiner Sauerstoff nachweisbar, schliesst man diesen Hahn und füllt die Pipette mit dem Gase. Die Gasentwicklungsapparatur kann jetzt ausgeschaltet werden, indem Hahn 1 zugedreht wird.

Bei geöffneten Hähnen 2, 3, 4, 5 und 10 hebt man die Birne *h* bis das Quecksilber in *g* die Marke *m* erreicht. Der Hahn 8 wird um 180° gedreht und die Quecksilberflächen in den Manometerschenkeln durch Heben, bez. Senken von *l* bei offenem Hahn 10 auf dasselbe Niveau gebracht. Hat man durch wiederholtes Umdrehen des Hahnes 8 völliges Gleichgewicht hergestellt, lässt man die Absorptionsgefässe in Kommunikation mit der Messpipette, wie die Skizze zeigt. Das Sauerstoffvolumen wird jetzt abgelesen, so auch Temperatur und Barometerstand.

Senkt man die Birne *h*, so fliessen die in *f* enthaltenen Flüssigkeiten nach *g*, wo Mischung eintritt. Ist diese durch wiederholtes Senken und Heben der Birne vollständig geworden, werden die Hähne 4 und 5 bei höchster Stellung von *h* geschlossen. Senkt man jetzt langsam das Niveaugefäss, so wird Sauerstoff aus der Messpipette durch die Flüssigkeit gesaugt. Beim Heben sind 4 und 5 wieder offen.

Nach etwa zehnmaligen Hin- und Herpumpen des Sauerstoffes werden Volum und Zeit abgelesen.

Da bei den Versuchen das Auftreten eines Bodenkörpers vermieden werden sollte, musste Kobaltsulfat angewandt werden. Freies Ammoniakwasser wurde nicht benützt, weil zu befürchten war, dass

beim Ausspülen mit Sauerstoff Ammoniak verloren ginge. Deshalb wurde in dem Apparate selbst Ammoniak aus Ammonsulfat und Natronlauge erzeugt.

Die angewandten Lösungen hatten folgende Koncentrationen:

1) Kobaltsulfatlösung, dargestellt aus krystallisiertem $CoSO_4$, 7aq (Kahlbaum) durch Auflösen in H_2O. Koncentration: 1,018 Mole $CoSO_4$/Lit.

2) Ammonsulfatlösung 132,2 gr $(NH_4)_2SO_4$ (Kahlbaum) zu 500 ccm gelöst. Koncentration: 2,004 Mole $(NH_4)_2SO_4$/Lit. = 4,008 Mole NH_4/Lit.

3) Natronlauge. Durch Titrieren bestimmte Koncentration: 3,86 Mole/Lit.

Die Volumabnahme wurde, nach ununterbrochenem Hin- und Herpumpen des Sauerstoffes, im allgemeinen in Zeitintervallen von 5—10 Minuten abgelesen. Die richtige Gleichgewichtsstellung des Quecksilbers in der Messpipette wurde jedes Mal in der oben beschriebenen Weise ermittelt.

Versuch I.

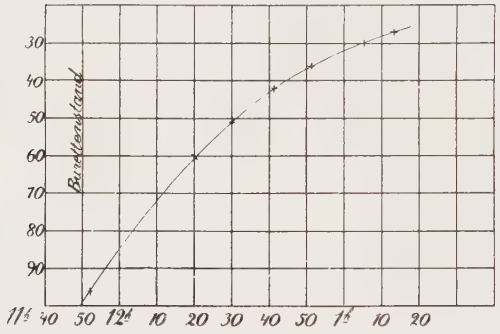
40,15 ccm $(NH_4)_2SO_4 = 0{,}16092$ Mole NH_4.
10,00 » $CoSO_4 = 0{,}01018$ Mole $CoSO_4$.
15,00 » NaOH = 0,0579 Mole NaOH.
Temp. 20°. Barom. 745 mm.

Zeiten	11^h52	12^h20	12^h30	12^h41	12^h51	1^h5
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	95,8	60,0	51,2	42,6	36,0	30,0
Zeiten	1^h13	3^h45	3^h57	4^h17	4^h29	5^h40
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	27,4	19,8	19,6	18,5	17,5	17,5

Die absorbierte Sauerstoffmenge ist also $95{,}8 - 17{,}5 = 78{,}3$ ccm O_2(20°; 745 mm).

Nach der Gasgleichung $pv = x.R.T$ ist die Zahl der absorbierten Mole (= 32 gr) Sauerstoff: $x = \frac{745 \cdot 0{,}0783}{760 \cdot 0{,}08215 \cdot 293} = 0{,}00319$ Mole O_2.

In der unterstehenden Figur ist das Fortschreiten der Absorption mit der Zeit in den Anfangsstadien der Reaktion graphisch dargestellt. Da die Durchrührung der Flüssigkeit mittels des durchperlenden Sauerstoffes stets eine sehr gleichmässige war, so bildet die gezeichnete Kurve ein Massstab für die in der Lösung sich abspielenden Reaktionen.



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zu Beginn der Reaktion nahezu linear, und zwar beträgt die Abnahme des Sauerstoffvolums in 18 Minuten 24,0 ccm. Es ist also die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion $v = \frac{24}{18} = 1{,}33$ $\frac{\text{ccm } O_2}{\text{Min.}}$

Versuch II.

40,1 ccm $(NH_4)_2SO_4 = 0{,}16072$ Mole NH_4.
7,0 » $CoSO_4 = 0{,}007126$ » $CoSO_4$.
15,0 » NaOH $= 0{,}0579$ » NaOH.
Temp. 20°. Barom. 757 mm.

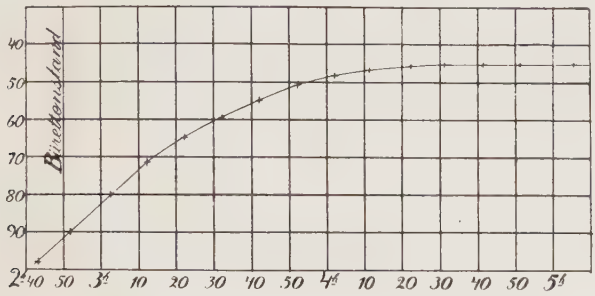
Zeiten	2^h43	2^h52	3^h2	3^h12	3^h22	3^h32	3^h42	3^h52
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	98,5	90,2	80,3	71,2	65,4	59,5	54,9	50,9

Zeiten	4^h2	4^h11	4^h22	4^h31	4^h41	4^h51	5^h5
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	48,5	47,0	46,0	45,4	45,2	45,2	45,2

Die absorbierte Sauerstoffmenge beträgt $98{,}5 - 45{,}2 = 53{,}3$ ccm O_2(20°; 757 mm).

Die Zahl der absorbierten Mole Sauerstoff $= 0{,}002205$.

Auch für diesen Versuch ist der zeitliche Verlauf der Reaktion wie bei I graphisch dargestellt, und zwar ist hier der Gesamtverlauf der Reaktion in der Kurve enthalten.



Als Wert der Anfangsgeschwindigkeit ergiebt sich

$$v = \frac{18{,}3}{19} \cdot 0{,}96 \frac{\text{ccm } O_2}{\text{Min.}}.$$

Versuch III.

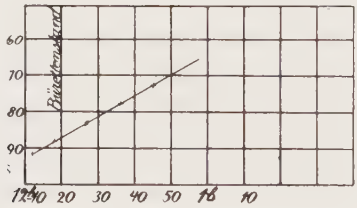
40,45 ccm $(NH_4)_2SO_4 = 0{,}16212$ Mole NH_4.
5,00 » $CoSO_4$ $= 0{,}00509$ » $CoSO_4$.
15,00 » NaOH $= 0{,}0579$ » NaOH.
Temp. 21°. Barom. 744 mm.

Zeiten	12^h12	12^h18	12^h27	13^h36	12^h45	12^h58	1^h6
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	91,8	88,0	84,0	78,3	72,8	71,4	67,2
Zeiten	4^h15	4^h26	4^h38	5^h43	5^h52	6^h4	
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	58,4	56,6	54,6	52,4	51,8	51,4	

Die absorbierte Sauerstoffmenge ist $= 91{,}8 - 51{,}4 = 40{,}4$ ccm (21°; 744 mm).

Die Zahl der absorbierten Mole Sauerstoff = 0,00163.

Den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffabsorption für das Anfangsstadium der Reaktion stellt das folgende Diagramm dar:



Die nahezu lineare Anfangsgeschwindigkeit ergiebt sich hier zu $\frac{16}{28} = 0{,}57$ ccm O_2 Min.

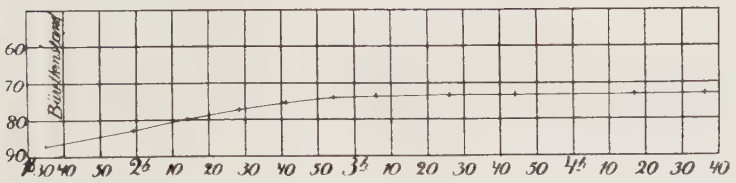
Versuch IV.

39,9 ccm $(NH_4)_2SO_4$ = 0,15992 Mole NH_4.
2,0 » $CoSO_4$ = 0,002036 » $CoSO_4$.
15,0 » NaOH = 0,0579 » NaOH.
Temp. 20,9°. Barom. 770 mm

Zeiten	1^h35	1^h42	1^h59	2^h14	2^h28	2^h41
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	87,6	88,1	82,8	79,4	77,3	75,4
Zeiten	2^h54	3^h6	3^h26	3^h44	4^h17	
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	74,2	73,7	73,2	73,0	73,0	

Die absorbierte Sauerstoffmenge = 87,6 — 73,0 ccm = 14,6 ccm O_2.
Die Zahl der absorbierten Mole Sauerstoff = 0,0006126.

Das folgende Diagramm enthält wieder den zeitlichen Ablauf der gesamten Absorption.



Anfangsgeschwindigkeit $v = \frac{7}{35} = 0{,}2 \frac{\text{ccm } O_2}{\text{Min.}}$.

Versuch V.

39,6 ccm $(NH_4)_2SO_4 = 0{,}15872$ Mole NH_4.
5,0 » $CoSO_4 = 0{,}00509$ » $CoSO_4$.
10,0 » NaOH $= 0{,}0386$ » NaOH.

Temp. 21°. Barom. 750 mm.

Zeiten	5^h0	5^h12	5^h38	5^h51	6^h4	6^h22	6^h33	folg. Tag 11^h58
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	98,0	86,4	72,2	67,4	61,9	59,0	56,4	52,0

Absorbierte Sauerstoffmenge = 46,0 ccm (21°; 750 mm).
Zahl der absorbierten Sauerstoffmole = 0,001879.

Versuch VI.

19,9 ccm $(NH_4)_2SO_4 = 0{,}07976$ Mole NH_4.
10,0 » $CoSO_4$ $0{,}01018$ » $CoSO_4$.
10,0 » NaOH $= 0{,}0386$ » NaOH.

Temp. 20,5°. Barom. 772 mm.

Zeiten	11^h7	11^h15	11^h31	11^h46	12^h1	12^h16	12^h32	12^h48
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	98.4	91,8	80,4	71,3	65,8	61,7	58,8	56,6

Zeiten	12^h59	1^h14	3^h20	4^h6	4^h26	4^h46	5^h12	5^h32
Abgelesenes Volumen des Messzylinders in ccm	55,3	54,4	51,2	50,6	50,4	50,2	49,5	49,5

Absorbierte Sauerstoffmenge = $98{,}_4 - 49{,}_5 = 48{,}_9$ ccm.

Zahl der absorbierten Mole Sauerstoff = $0{,}_{00206}$.

Aus den Versuchen lassen sich nach zwei Richtungen hin eindeutige Schlussfolgerungen zichen:

a) Zusammensetzung der gelösten Sauerstoffverbindung.

In der folgenden Tabelle sind die Messresultate der sechs Versuche niedergelegt. Die Tabelle enthält die angewandten Stoffmengen nach Mischungsvolumen und Molenzahlen, dann die absorbierten Sauerstoffmengen. In Vertikalreihe 10 ist ausserdem angegeben wieviel Mole NH_3 auf $1{,}_{00}$ Atom Co treffen.

Da in der Lösung ein beträchtlicher Ueberschuss von Ammonsulfat mit Natronlauge zusammentrifft, so kann man die Menge des freien Ammoniaks der zugesetzten Laugenmenge æquivalent nehmen.

In Vertikalreihe 11 ist verzeichnet wieviel Mole O_2 pro $1{,}_{00}$ Atom Co gebunden werden.

Speciell 11 enthält also das erwartete Endresultat der Messungsversuche.

Aus der Tabelle und speciell aus Vertikalreihe 11 ersieht man also:

Die durch 1 Grammatom Co gebundene O_2-Molenzahl ist nahezu konstant.

Speciell die Versuche I—IV lassen diese Konstanz ersehen; bei V ist die Sauerstoffzahl etwas gross, bei VI, wo die Pentamminzusammensetzung absichtlich nicht erreicht war, liegt sie etwas zu niedrig. Würde in der Lösung quantitativ ein Komplexsalz der Zusammensetzung $Co_2O_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2$ entstehen, so müsste pro 1 Atom Co konstant $\frac{1}{2}$ Mole O_2 absorbiert werden.

In unserem Falle kann aber kein Zweifel darüber herrschen, dass sehr nahe

Versuch	ccm $CoSO_4$	ccm $(NH_4)_2SO_4$	ccm Lauge	Mischungs-Volum	Mole $CoSO_4$	Mole NH_4	Mole NaOH	Absorbierte Mole O_2	Pro 1,00 Co $NH_3 = n$	Pro 1,00 Co $O_2 = a$
I	10,0	40,15	15,0	65,15	$10{,}18.10^{-3}$	0,1609	0,0579	0,0032	5,687	**0,3130**
II	7,0	40,10	15,0	62,10	$7{,}13.10^{-3}$	0,1607	0,0579	0,0022	8,120	**0,3095**
III	5,0	40,45	15,0	60,45	$5{,}09.10^{-3}$	0,1621	0,0579	0,0016	11,370	**0,3202**
IV	2,0	39,90	15,0	56,90	$2{,}04.10^{-3}$	0,1599	0,0579	0,0006	28,440	**0,3009**
V	5,0	39,60	10,0	54,60	$5{,}09.10^{-3}$	0,1587	0,0386	0,0019	7,583	**0,3693**
VI	10,0	19,90	10,0	39,90	$10{,}18.10^{-3}$	0,0798	0,0386	0,0021	3,791	**0,2023**

pro 1 Co konstant $\frac{1}{3}$ mole O_2

festgelegt werden. Man könnte zunächst annehmen, dass die hier gefundene geringere Sauerstoffabsorption mit einem Gleichgewichte der Form.

$$2Co(NH_3)_6SO_4 + O_2 \rightleftarrows Co_2O_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2 + 2NH_3$$

im Zusammenhange steht.* Wenn dieses Gleichgewicht nicht ganz auf der rechten Seite liegt, wenn also Kobaltomminsalz, Sauerstoff, Oxykobaltiaksalz und Ammoniak neben einander in grösseren Konzentrationsbeträgen vorhanden sind, so würden die pro 1 Mol Kobaltsalz gefundenen Sauerstoffmolenzahlen unter $\frac{1}{2}$ liegen. Dann aber müsste ein Ueberschuss von Ammoniak das Gleichgewicht stark nach links schieben, weil ja in allen Lösungen die Massenwirkungsgleichung

$$\frac{[Co_2O_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2][NH_3]^2}{[Co(NH_3)_6SO_4]^2[O_2]} = \text{Konst.} = K_1$$

erfüllt sein müsste. Die Koncentration des freien Sauerstoffes kann nach dem Henryschen Gesetz als Konstante betrachtet werden, weil der Sauerstoffdruck und die Reaktionstemperatur von Versuch zu Versuch nur ganz unwesentlich sich ändern.

Jedenfalls müsste eine Erhöhung der Koncentration des freien Ammoniaks die Sauerstoffabsorption ganz bedeutend herabsetzen.

Ist bei den einzelnen Versuchen das Volum das auf 1 Grammatom Co, n Grammmole NH_3 a Grammmole absorbierten Sauerstoff trifft $= v$ Liter, so wären die massgebenden Koncentrationen

$$[Co_2O_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2] = \frac{a}{v} \quad [Co(NH_3)_6SO_4] = \frac{1-2a}{v}$$

$$(NH_3) = \frac{n - 10a - 6 + 12a}{v} = \frac{n - 6 + 2a}{v},$$

und es müsste nun die Bedingung.

$$\frac{\frac{a}{v}\left(\frac{n-6+2a}{v}\right)^2}{\left(\frac{1-2a}{v}\right)^2} = \frac{a(n-6+2a)^2}{v(1-2a)^2} = \text{Konst.} = K_2$$

erfüllt sein.

* Diese Auffassung vertritt Mylius. Zeitschr. f. anorg. Ch. 16.

Da aber bei den Versuchen a stets nahe konstant $= \frac{1}{3}$ ist, so müsste weiterhin die Bedingung

$$\frac{\frac{1}{3}(n - 6 + \frac{2}{3})^2}{v(\frac{1}{3})^2} = K_2$$

oder $$\frac{(n - 5{,}33)^2}{v} = \frac{1}{3}K_2 = \text{Konst.} = K_3$$

erfüllt sein.

Bei Versuch I ist n in der Tabelle, Vertikalreihe 10, angegeben; v berechnet sich aus dem Volumen der zugesetzen Kobaltsulfatlösung (10 ccm) und dem Gesamtvolumen (65,15 ccm) zu $\frac{65{,}15}{10{,}18} = 6{,}39$ Liter.

(In 65,15 ccm sind enthalten $\frac{10 \cdot 1{,}018}{1000}$ Mole $CoSO_4$; 1 Mol $CoSO_4$ entspricht also $\frac{65{,}15 \cdot 1000}{10 \cdot 1{,}018}$ ccm oder $\frac{65{,}15}{10{,}18}$ Liter.)

Führt man die Rechnung auch für die Versuche II, III und IV durch, so ergiebt sicht die Tabelle:

Versuch	n	v	$\frac{(n - 5{,}33)^2}{v} = K_3$
I	5,687	6,390	0,01994
II	8,125	8,714	0,8952
III	11,37	11,876	3,072
IV	28,44	27,946	19,11

Die Tabelle zeigt sofort, dass der Ausdruck $\frac{(n - 5{,}33)^2}{v}$ in keiner Weise eine Konstante darstellt. Der Wert dieses Ausdruckes steigt höchst ausgeprägt mit wachsendem n. Damit ist vollkommen sicher bewiesen, dass die gefundenen Werte der Sauerstoffabsorption durch ein Gleichgewicht

$$2Co(NH_3)_6SO_4 + O_2 \rightleftarrows Co_2O_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2 + 2NH_3$$

nicht erklärt werden können.

Wenn man die an sich unwahrscheinlichere Annahme macht, dass in der Lösung des Kobaltoamminsalzes fast ausschliesslich das Pentamminsalz $Co(NH_3)_5SO_4$ vorhanden ist, so würde nun das Additionsgleichgewicht

$$2Co(NH_3)_5SO_4 + O_2 \rightleftarrows Co_2O_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2$$

die Sauerstoffabsorption bedingen.

Eine einfache Berechnung zeigt, dass auch in diesem Falle die gefundenen Werte nicht mit der Forderung des Massenwirkungsgesetzes übereinstimmen.

Das Ergebnis der Absorptionsmessungen ist also: Die Menge des pro 1 Atom Kobalt chemisch gebundenen Sauerstoffes ist *unabhängig* von der Koncentration des Kobaltsalzes und *unabhängig* von der Ammoniakkoncentration. Im Mittel wurden bei Versuch I—V (a resp. = 0,313; 0,309; 0,320; 0,301; 0,364)

0,321 Mole Sauerstoff pro 1 Mol Kobaltosalz

gebunden. Dieser experimentell gefundene Wert des Bindungsverhältnisses kommt nur der Zahl $\frac{1}{3} = 0{,}333$ sehr nahe, und es ergiebt sich somit als *Hauptresultat der Messungsreihe:*

3 Mole Kobaltosalz binden 1 Mol Sauerstoff.

Würde sich in der ammoniakalischen Kobaltosulfatlösung quantitativ ein Oxykobaltiak der Formel

$$\begin{matrix} Co \cdots O(NH_3)_5SO_4 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ Co \cdots O(NH_3)_5SO_4 \end{matrix}$$

bilden, so müssten 0,5 Mole Sauerstoff pro 1 mol Kobaltosalz dem Gasraum entnommen werden.

Die hier niedergelegten Messungen deuten also darauf hin, dass **in der Lösung** ein Kobaltkomplex von der Gruppierung

$$Co_3O_2(NH_3)_x(SO_4)_3$$

auftritt. Das aus ammoniakalischer Kobaltonitratlösung beim Durchleiten von Luft ausfallende Salz hat nach Mylius die Zusammensetzung

$$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4;$$

es ist aber bemerkenswert dass Mylius analytische Belege für diese Formel nicht angiebt. Für die Zusammensetzungen $Co_3O_2(NH_3)_{15}(SO_4)_3$

und $Co_2O_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2$ wären die Unterschiede in den Procentzahlen für Kobalt und Stickstoff recht unbeträchtlich, zumal nach früheren Angaben (Vortmann) das Oxykobaltiaknitrat noch Krystallwasser enthalten soll.

Nach den Ergebnissen der Absorptionsversuche, die unter sich sehr gut übereinstimmen, erscheint also eine Neuuntersuchung der Oxykobaltiake sehr wünschenswert, zumal sich im Laufe dieser Arbeit Anhaltspunkte für eine kompliziertere Zusammensetzung der Oxykobaltiake ergaben.

β) Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption.

Aus dem zeitlichen Verlaufe der Sauerstoffabsorption bei den Versuchen I—IV, der in den Kurvenbildern veranschaulicht ist, lässt sich die »Ordnung« der Reaktion im Sinne der chemischen Kinetik *angenähert* berechnen. Bei den einzelnen Versuchen schwankte die Zimmertemperatur nur wenig um den Mittelwert von 20°, und die Koncentration des freien Sauerstoffes in der Lösung ist bei den wenig differierenden Sauerstoffdrucken ebenfalls nahezu konstant. Daher werden die verschiedenen Geschwindigkeitswerte nur abhängen: in erster Linie von der Koncentration des Kobaltoamminsalzes und daher in zweiter Linie von der des freien Ammoniakes. Ist die Dissociation der Kobaltoammine in gewöhnliches Kobaltosalz und freies Ammoniak nur geringfügig, so wird schon bei geringem Ammoniaküberschuss die Koncentration des Kobaltoammines gleich sein der Gesamtkobaltkoncentration, und dann wird, wenn das freie Ammoniak nicht in irgend einer Art rein katalytisch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, die Geschwindigkeit unabhängig sein müssen von der Koncentration des freien Ammoniakes.

Dann ist

$$v\left(\frac{\text{ccm } O_2}{\text{Min.}}\right) = k[Co(NH_3)_nSO_4]^x,$$

wo x die »Ordnung« der Reaktion bedeutet. Setzt man die Koncentration des Kobaltoamminsalzes gleich der Gesamtkobaltkoncentration $= c = \frac{a}{v}$ (siehe oben), so wird

$$v = k \cdot c^x$$

Vergleicht man nun die zu den Werten c_1 und c_2 gehörigen Geschwindigkeitswerte v_1 und v_2 mit einander, so wird

$$x = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_1 - \log c_2}$$

Tabelle.

Versuch N:o	v ccm. O_2 / Min.	$c = \frac{a}{v}$	x	angenähert $(NH_3) = \frac{n-5}{v}$
I	$v_1 = 1{,}33$	$c_1 = 0{,}158$		0,107
II	$v_2 = 0{,}96$	$c_2 = 0{,}115$	(I, II) 1,06	0,358
III	$v_3 = 0{,}57$	$c_3 = 0{,}0842$	(I, III) 1,36	0,536
IV	$v_4 = 0{,}20$	$c_4 = 0{,}0358$	(I, IV) 1,28	0,837

Die »Ordnung» der Reaktion ist demnach für Kobalt nahezu = 1. (Gefunden im Mittel 1,23.) Jedenfalls aber ist die Reaktion für Kobalt *nicht bimolekular.*

Ueber den Mechanismus der Reaktion darf also folgendes ausgesagt werden:

In langsamer Reaktion lagert sich zunächst 1 Molekül Sauerstoff an 1 Molekül Kobaltoamminsalz; daran erst schliesst sich eine *rasch verlaufende* Anlagerungsreaktion, bei der an die Monokobaltsauerstoffverbindung weitere Moleküle von Kobaltoamminsalz addiert werden.

II. Einwirkung von Jod in absolut alkoholischer Lösung auf Oxykobaltiaknitrat und Kobalto=nitrosopentamminnitrat.

Als erstes Reaktionsprodukt der Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Kobaltochlorid- und Kobaltonitratlösungen lassen sich Salze isolieren, die in sehr schönen, glänzend schwarzen Krystallen auftreten und die allgemeine Formel

$$Co_2(NO)_2(NH_3)_{10}X_4$$

besitzen*.

Diese schwarzen Salze werden von kalten verdünnten Mineralsäuren in *Stickoxydgas (NO)*, Kobaltosalz und Ammonsalz gespalten.

* Ann. 329, 194.

Das schwarze Nitrat der Reihe erleidet leicht eine Umlagerung in ein rotes Salz, das nun gegen verdünnte Mineralsäuren beständig ist, mit koncentrierter Schwefelsäure aber Kobaltipentamminsulfatosulfat neben *Stickoxydul* (N_2O) liefert.

Aus diesem Gesamtverhalten darf man schliessen, dass die schwarzen Nitrososalze ähnlich wie die Oxykobaltiaksalze nur zweiwertiges Kobalt enthalten. Es war nun von Interesse zu prüfen, wie diese komplexen Kobaltoammine sich oxydierenden Agentien gegenüber verhalten, und in dieser Absicht wurde zuerst die Einwirkung von Jod auf die schwarzen Nitrososalze untersucht.

Lässt man Jod in absolut alkoholischer Lösung auf die trockenen Krystalle des schwarzen Chlorides oder besser auf die des reaktionsfähigeren schwarzen Nitrates in der Siedehitze einwirken, *so entweicht ein Gas, das nur zu circa 2 Volumprocenten aus Stickoxyd, der Hauptmenge nach aber aus* **Stickstoff** *besteht.* Am Boden des Gefässes finden sich dann dunkelgrüne krystallinische Massen, die in verdünnten Mineralsäuren unlöslich sind und die neben Kobalt und Ammoniak Jod enthalten.

Aus diesen grünen jodhaltigen Rohprodukten wurden Substanzen isoliert, die Jod in sehr komplexer Bindung enthielten und die neben einem Wasser- oder Sauerstoffgehalt die stoechiometrische Zusammensetzung

$$Co(NH_3)_5R_3$$

zeigten.

Die Summe der auf ein Atom Kobalt treffenden Aequivalente Jod + Chlor oder Jod + NO_3 war drei; das Atomverhältnis Kobalt zu Jod war aber nicht 1 : 1, sondern sehr nahe 3 : 2. Die ersten Ergebnisse der Untersuchung wurden in einer kurzen Mitteilung veröffentlicht, das eingehende Studium der Körperklasse wurde ohne Unterbrechung weitergeführt und war zum Abschlusse gebracht als eine Arbeit von A. Werner, »Ueber Jodopentamminkobaltisalze«, erschien, die derselben Körperklasse gewidmet war.

Nach A. Werner besitzen die grünen Salze, die sich auch durch Entwässern von Aquopentamminkobaltijodid herstellen lassen, die Konstitution

$$[CoJ(NH_3)_5]X_2,$$

und die in der oben erwähnten Veröffentlichung beschriebenen jodärmeren Verbindungen hält derselbe Forscher für Jodopentamminsalze, die durch grosse Mengen von Nitritopentamminsalze (Xanthosalze) verunreinigt gewesen seien.

In den folgenden Ausführungen wird gezeigt werden, dass diese Anschauung A. Werners über die Natur der jodärmeren Kobaltikomplexe nicht gerechtfertigt erscheint.

Es wurden durch Reinigungsmethoden, die von den von A. Werner benutzten ganz verschieden waren, Salze gewonnen, welche die reine Jodopentamminzusammensetzung

$$[CoJ(NH_3)_5]R_2$$

zeigten. Die eingehende analytische Durcharbeitung des ganzen Gebietes ergab aber mit aller Deutlichkeit, dass relativ hänfiger *wohlkrystallisierte* Jodochloride der Pentamminreihe auftreten, die weniger als 1 Atom Jod pro 1 Atom Kobalt enthalten, die auch bei wiederholter fraktionierter Krystallisation kaum ihre Zusammensetzung ändern, aber nach ihrer ganzen Herstellungsart von Xanthosalzen absolut frei sind.

Diese jodärmeren Jodopentamminchloride, die oft in sehr schönen, schwarzglänzenden Krystallen erhalten wurden, kommen in ihrer Zusammensetzung den in der ersten Publikation geschilderten Substanzen nahe. Diese Verbindungen lassen sich als isomorphe Mischungen von Jodopentamminsalzen mit anderen Kobaltipentamminen interpretieren. Es liegen aber Beobachtungen vor, die auf einen komplizierteren Bau der Jodopentamminkobaltisalze hinweisen.

a) Verbindungen mit dem Atomverhältnis Kobalt: Jod = 1:1.

Es sei kurz geschildert, wie das schwarze Nitrosopentamminkobaltonitrat und das durch Behandlung mit alkoholischer Jodlösung daraus entstehende Jodopentamminsalz dargestellt werden.

Eine Lösung von 25 gr kryst. Kobaltonitrat $[Co(NO_3)_2,6aq]$ wird mit c:a 85 ccm 25-procentigem Ammoniakwasser gemischt und unter Eiskühlung Stickoxyd eingeleitet. Da aber auch nur Spuren von Luft eine Verunreinigung des erwünschten Nitrososalzes durch Oxykobaltiaknitrat herbeiführen, muss entweder die Lösung des Kobaltonitrates siedend heiss in das Ammoniakwasser eingegossen werden oder bedient man sich besser einer Apparatur, die gestattet in einer Wasserstoffatmosphäre zu arbeiten. (Siehe Kapitel IV.)

Die in der einen oder anderen Weise hergestellte ammoniakalische Kobaltonitratlösung wird mit Eis und Wasser gekühlt und jetzt Stickoxyd eingeleitet, das einem mit Kupferblech und Salpetersäure

vom spez. Gew. 1,2 beschickten Kipp entnommen wird. Das Gas streicht zuvor durch Natronlauge und durch konc. Schwefelsäure.

Die rote Lösung färbt sich sofort schwarz, und nach kurzer Zeit scheiden sich schöne, glänzend schwarze Krystalle ab. Wird von der Flüssigkeit kein Stickoxyd mehr absorbiert, leitet man wieder Wasserstoff durch und saugt dann die Krystalle möglichst rasch ab. Sie werden mit conc. Ammoniak, Alkohol und Aether gewaschen und kurze Zeit im Vacuum über Aetzkali-Chlorammon getrocknet.

Aus dieser Substanz lässt sich jetzt das Rohmaterial für einige der im folgenden beschriebenen Verbindungen herstellen. Die fein gepulverten Krystalle des Nitrososalzes werden mit einer Lösung von Jod in absolutem Alkohol ein paar Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Um sicher Jod in Ueberschuss zu haben, wählt man die Koncentration der alkoholischen Lösung so, dass pro 10 gr Nitrososalz 10 gr Jod treffen.

Es entweichen bei dieser Behandlung Stickstoff und Stickoxyde und als Bodenkörper tritt eine dunkelgrüne Substanz auf, die durch Waschen mit Alkohol und Aether von mechanisch anhaftendem Jod befreit wird.

Wird dieses Rohprodukt der Jodierung mit heisser verdünnter Essigsäure extrahiert, so bleibt auf dem Filter ein grüner Rückstand. Aus dem Filtrate kommen in grosser Menge sehr schöne, glänzende, braungelbe Krystalle, die auch A. Werner in Händen hatte. Hier ist A. Werner nicht beizustimmen, dass die Krystalle »mechanisch» mit Jod verunreinigt sind. Es ergab sich bei der Analyse einer ersten Fraktion das Atomverhältnis Kobalt zu Jod = 1 : 1, und die Verbindung muss deshalb aufgefasst werden als ein übersaures Salz des Xanthonitrates.

Die Krystalle wurden abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure, dann Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1031 gr Substanz: 0,0356 gr $CoSO_4$ *
0,1506 » » 0,0518 » »
0,1175 » » 27,2 ccm N(15,5°; 709 mm)
0,1124 » » 0,0604 gr AgJ

$[Co(NO_2)(NH_3)_5](NO_3)_2 + HJ$.

Berechnet.	*Gefundeu.*
Co: 13,35 %	Co: 13,14; 13,10 %
N: 25,34 »	N: 25,20 »
J: 28,73 »	J: 29,00 »

* Die in dieser Arbeit vorkommenden Kobaltbestimmungen sind ausgeführt in der

Löst man das Salz in ganz schwacher Essigsäure und fällt mit Salpetersäure aus, so erhält man Produkte mit 27,87 % Stickstoff und 25,22 % Jod; das Filtrat des obigen, aus heisser Essigsäure auskrystallisierten Salzes, mit Salpetersäure gefällt, giebt eine gelbe Fällung mit 14,84 % Co, 29,93 % N und 15,97 % J. Durch häufiges Lösen und Umfällen mit Salpetersäure lässt sich der Jodgehalt immer mehr herabsetzen; schliesslich erhält man Präparate, mit denen die Xanthosalz-Reaktionen angestellt werden konnten.

Der grüne Rückstand, den man bei der Behandlung des Jodierungsproduktes aus Nitrosonitrat mit verdünnter Essigsäure auf dem Filter behält, lässt sich aber leicht von Xanthosalz befreien, wie aus den folgenden analytischen Ergebnissen ersichtlich ist. Der Rückstand wird zunächst mit heisser Essigsäure gewaschen und auf der Nutsche mit circa 2 Liter einer äusserst verdünnten Salpetersäure (höchstens 0,1-procentig) von der Temperatur 80—90° ausgewaschen. Das Xanthosalz geht so vollkommen in Lösung und die letzten Teile der heissen Waschflüssigkeit laufen rein hellgrün vom Filter ab.

Dieses Produkt wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknet und dann mit 20-procentiger Salpetersäure längere Zeit verrieben. Das Salz wurde nun mit einem Gemische von Alkohol und 20-procentiger Salpetersäure, dann mit reinem Alkohol und mit Aether gewaschen.

So erhält man ein hellgrünes Produkt, in dem die Atomverhältniszahl Kobalt zu Jod = 1 : 1 ist.

0,1131 gr Substanz: 0,0452 gr $CoSO_4$
0,0659 » » 14,6 ccm N(18°; 729 mm)
0,2931 » » 0,1751 gr AgJ.

Weise, dass die Substanz mit koncentrierter Schwefelsäure abgeraucht wurde. Das entstandene Kobaltsulfat wurde dann bis konstantem Gewicht schwach geglüht.

Bei den Stickstoffbestimmungen wurde die Methode von Dumas gefolgt.

Die Halogenbestimmungen sind zur Kontrolle nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Im allgemeinen wurde die Substanz mit überschüssiger Silbernitratlösung übergossen und dann mit schwefliger Säure auf dem Wasserbade digeriert. Das Halogensilber, gemengt mit Silbersulfit, sitzt rasch ab, und die überstehende Flüssigkeit ist nach kurzer Zeit vollkommen klar. Ist dies erreicht, wird verdünnte Salpetersäure zugegeben und das jetzt ganz reine Halogensilber im Goochtiegel zur Wägung gebracht.

In anderen Fällen wurden die Kalkmethode und das von Carius angegebene Verfahren benützt.

Für die eventuelle Trennung der Halogene wurde das gewogene Halogensilber in einem Chlorstrome erhitzt und aus der Gewichtsabnahme die Zusammensetzung abgeleitet.

$[Co(NH_3)_5J](NO_3)_2$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 14,93 %	Co: 15,21 %
N: 24,81 »	N: 24,40 »
J: 32,15 »	J: 32,28 »

Trotzdem also hier das Rohprodukt der Jodierung notorisch Nitritopentamminsalz liefert, ist das isolierte Jodopentammin sicher frei von Xanthoverbindungen.

Um aber die Möglichkeit der Beimengung von Xanthosalz überhaupt auszuschliessen wurde die Darstellung der grünen Jodokobaltiake nach einer anderen Methode ausgeführt. Es ergab sich, dass frisch bereitetes Oxykobaltiaknitrat mit absolut alkoholischer Jodlösung schon bei Zimmertemperatur sehr glatt reagiert; es entweicht reiner Sauerstoff, und man erhält sofort rein grüne Rohprodukte, die verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen wurden.

Es resultierten so schliesslich Jodopentamminchloride *in wohlausgebildeten, glänzenden, fast schwarzen Krystallen,* die unter dem Mikroskope *völlige Einheitlichkeit* zeigten. Nachdem so geglückt war die Jodochloride aus Oxykobaltiaknitrat + Jod krystallisiert, nicht nur krystallinisch, zu isolieren, wurden Krystalle derselben Form und fast identischer Zusammensetzung auch aus den Jodierungsprodukten der schwarzen Nitrosopentamminkobaltsalze gewonnen.

Im Folgenden sind die neuerdings aus Oxykobaltiaknitrat und aus Nitrosopentamminkobaltsalzen dargestellten Jodokobaltiake beschrieben und Ansichten über die Natur dieser Körper niedergelegt.

Da die schwer löslichen Nitrate der Reihe im allgemeinen nicht die günstigen Eigenschaften der leichter löslichen Chloride zeigen, so wurden speziell die Jodochloride, einerseits herstammend aus Oxykobaltiaknitrat, andererseits aus Nitrosopentamminnitrat einer eingehenden analytischen Vergleichung unterworfen. Die Jodochloride beider Herkunft konnten, wie schon erwähnt, gut krystallisiert, mit allen Kriterien der Einheitlichkeit, isoliert werden, und zwar sind die Chloride aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien äusserlich einander höchst ähnlich. Analytisch zeigt sich aber ein *konstanter Unterschied.* Die Krystalle aus Oxykobaltiaknitrat, in verschiedenen Fraktionen gewonnen, enthielten auf 1 Atom Kobalt stets genau 5 Atome (Ammoniak-) Stickstoff und *genau 2 Atome Chlor;* die Atomzahl für Jod variierte von Substanz zu Substanz

und die Analysen zwangen einen geringen Sauerstoffgehalt in den Verbindungen anzunehmen. Die Krystalle aus Nitrosopentamminkobaltonitrat dagegen waren nach der Analyse sauerstofffrei. Sie enthielten ebenfalls pro 1 Atom Kobalt scharf 5 Atome Stickstoff. Die Atomzahl für Jod zeigte sich auch hier variabel, und *die Atomzahl für Chlor, bezogen auf 1 Kobaltatom, war stets* ***grösser als 2.*** *Die Summe der Aequivalente Jod + Chlor war hier dagegen sehr nahe gleich 3.*

Die Jodochloride aus Oxykobaltiaknitrat erscheinen nicht als mechanische Gemenge, sondern wegen der völligen Einheitlichkeit der Krystallisationen und wegen der nur kleinen Unterschiede bei den einzelnen Fraktionen als *feste Lösungen, eventuell als isomorphe Mischungen* der beiden Komponenten:

Jodopentamminkobaltichlorid $[CoJ(NH_3)_5]Cl_2$ (circa 90—93 Molprocente) und

Hydroxopentamminkobaltchlorid $[Co(OH)(NH_3)_5]Cl_2$ (circa 10—7 Molprocente).

Die Jodochloride aus Nitrosopentamminkobaltonitrat müssen aus denselben Gründen wie oben nicht als mechanische Gemenge, sondern als feste Lösungen, eventuell als isomorphe Mischungen der beiden Komponenten:

Jodopentamminchlorid $[CoJ(NH_3)_5]Cl_2$ und

Chloropentamminchlorid $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ (resp. 83—90 und 17—10 Molprocente) betrachtet werden.

Zur Darstellung des hier niedergelegten Materiales ist im Folgenden diese Methode gewählt; es sei aber schon hier erwähnt dass Gründe vorliegen, im Gegensatz zu A. Werner die grünen Jodopentamminkobaltiake nicht für Gebilde von der Einfachheit der längst bekannten Chloro- und Bromopentamminsalze zu halten.

b) Jodierung von Oxykobaltiaknitrat.

Oxykobaltiaknitrat wurde für jede Jodierung stets frisch bereitet, genau nach der Vorschrift A. Werner's;* die schwarzen Krystalle wurden mit koncentriertem Ammoniak, dann mit Ammoniakwasser + absolutem Alkohol, schliesslich mit reinem Alkohol und Aether gewaschen, gepulvert und im Vacuum einige Minuten getrocknet. Man kocht das Oxykobaltiaknitrat kurze Zeit mit absolut alkoholischer Jodlösung, wobei reiner Sauerstoff in Strömen entweicht.

* Zeitschr. f. anorg. Chemie 16.

Zuweilen wurde das Ausgangsmaterial mit der Jodlösung bei Zimmertemperatur geschüttelt und das Gemenge über Nacht sich selbst überlassen. In beiden Fällen erhält man schön grünfarbige, feinpulvrige Rohprodukte, die mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden.

a) Verarbeitung auf Chloride.

25 gr $Co(NO_3)_2$, 6aq lieferten durchschnittlich 9,0 gr Oxykobaltiaknitrat; das daraus erhaltene rohe Jodierungsprodukt betrug 10,3 gr.

Das Rohmaterial wird mit 20-procentiger Salpetersäure erwärmt. Nach dem Digerieren saugt man ab und wäscht auf der Nutsche mit etwa 2 Liter einer sehr verdünnten, circa 0,1-procentigen Salpetersäure von der Temperatur 70—75° aus; nach dem Nachwaschen mit Alkohol bleibt ein leuchtend grüner Rückstand (7,5 gr). Dieses Nitrat wird mit 20-procentiger Salzsäure von etwa 90° digeriert, das ungelöste abgesaugt und mit 10-procentiger Salzsäure, dann Alkohol gewaschen. Diese Behandlung mit heisser Salzsäure wird noch zweimal wiederholt; das schwer lösliche Nitrat ist dann fast vollkommen in Chlorid umgewandelt. (Ausbeute 6,5 gr.)

Dieses Chlorid löst sich in verdünnter Schwefelsäure viel leichter als in reinem Wasser, und man erhält so tiefgrüne, fast schwarz gefärbte Lösungen, die im Sonnenlichte beinahe momentan krystallisiertes Jod ausscheiden, im dunkeln aber relativ haltbar sind.

6,5 gr Rohchlorid wurden in c:a $\frac{1}{2}$ Liter 15-procentiger Schwefelsäure gelöst und die filtrierte Lösung in drei Fraktionen mit je c:a 5 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Wenn man nach dem Zusatz der Salzsäure nicht umrührt, sondern einige Minuten wartet, so scheiden sich am Boden glänzende, schwarze Krystalle aus, die mikroskopisch leicht untersucht werden können. Sämtliche drei Fraktionen wurden, da sie mikroskopisch nicht zu unterscheiden waren, nach dem Waschen mit Salzsäure und Alkohol, vereinigt, nochmals wie oben in verdünnter (15-procentiger) Schwefelsäure gelöst und mit Salzsäure im Ganzen wieder ausgefällt. Setzt man von Anfang an einen grossen Ueberschuss des Fällungsmittels unter Umrühren zu, so erscheint die Fällung dunkelgrün. Unter dem Mikroskope sieht man auch hier völlig einheitliche Formen, zuweilen kleine sechsstrahlige Sternchen. Diese Fällung wurde mit 10-procentiger Salzsäure und Alkohol gewaschen und vacuumtrocken analysiert. (Chlorid I; Ausbeute 5,3 gr).

Aus Motiven, die später erklärt werden, wurde dieses Chlorid I unter siedendem Chloroform 16 Minuten mit Brom behandelt. Der Rückstand wurde mit Chloroform und Aether gewaschen und dann wieder in 15-procentiger Schwefelsäure gelöst. Das durch Salzsäure wieder im ganzen ausgefällte Chlorid (4,6 gr) wurde nun nochmals in 600 ccm 15-procentiger Schwefelsäure gelöst und die filtrierte Lösung wie oben in drei Fraktionen mit je etwa 6 ccm Salzsäure von 39 % langsam gefällt. 1. Fraktion = 2,2 gr (Chlorid II); 2. Fraktion = 1,2 gr (Chlorid III). Die dritte Fraktion wurde nicht analysiert; Ausbeute 0,5 gr. Alle drei Fraktionen bestanden aus fast schwarzen, glänzenden Krystallen mit grüner Pulverfarbe. Die Substanzen wurden mit verdünnter Salzsäure und Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Zunächst seien die aus den Analysen sich berechnenden Atomverhältniszahlen von Chlorid I, II und III tabellarisch zusammengefasst:

Substanz	Co:	J:	Cl:	N:
Chlorid I	1,00	0,911	2,01	5,001
Chlorid II	1,00	0,935	1,98	4,88
Chlorid III	1,00	0,918	2,008	4,94

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass in den analysierten Chloriden I—III auf 1 Kobaltatom sehr genau 5 (Ammoniak-) Stickstoffatome und scharf 2 Chloratome treffen. Das Verhältnis Kobalt zu Jod ist aber nicht 1 : 1, sondern die für Jod gefundenen Procentzahlen liegen niedriger. Die glatten Atomzahlen für Stickstoff beweisen zunächst dass reine Pentammine vorliegen. Wichtig ist aber vor allem, dass auf 1 Centralmetallatom *stets genau zwei Chloratome* treffen. Die Verbindungen sind also sicher von Verunreinigungen im gewöhnlichem Sinne des Wortes frei. Die Salze II und III wurden in wohlausgebildeten Krystallen erhalten, deren Einheitlichkeit makro- und mikroskopisch festgestellt werden konnte. Trotzdem ist das Atomverhältnis Jod zu Kobalt kleiner als 1. Da aber die Krystalle sehr wohlausgebildet und nicht etwa matt und angeätzt erschienen, so müssen hier *Mischkrystalle* vorliegen.

Zunächst kommt man zu der Auffassung, dass diese Substanzen isomorphe Mischungen sind aus viel Jodopentamminkobaltichlorid mit wenig Hydroxopentamminkobaltichlorid, das aus dem Jodopentamminsalz durch Hydrolyse sich bilden kann. Es sei der hier niedergelegte Teil des experimentellen Materiales von diesem Gesichtspunkte aus diskutiert, doch unter Hinweis auf die Ausführungen, die weiter unten eine andere Anschauung präcisieren.

Chlorid I ist eine isomorphe Mischung aus

Mole { 91,1 % Jodopentamminkobaltichlorid $[CoJ(NH_3)_5]Cl_2$ und
8,9 » Hydroxopentamminkobaltichlorid $[Co(OH)(NH_3)_5]Cl_2$

0,1458 gr Substanz: 0,0676 gr $CoSO_4$
0,1290 » » 0,0593 » »
0,1265 » » 23,9 ccm N(15°; 719 mm)
0,4081 » » 0,6087 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,5084 gr AgCl
0,3537 gr Substanz: 0,5270 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,4393 gr AgCl.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}911\ J \\ 0{,}089\ OH \end{matrix}\right)Cl_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 17,76 %	Co: 17,64; 17,49 %
N: 21,08 »	N: 20,93 »
J: 34,84 »	J: 34,43; 34,13 »
Cl: 21,35 »	Cl: 21,25; 21,08 »

Dieses Chlorid I (spätere Neudarstellung) wurde, wie oben genauer ausgeführt, nach der Behandlung mit Brom, aus schwefelsaurer Lösung in drei Fraktionen krystallisiert.

Chlorid II (= 1 Fraktion) ist auch aufzufassen als eine isomorphe Mischung von

Mole { 93,5 % $Co[J(NH_3)_5]Cl_2$ und
6,5 » $Co[(OH)(NH_3)_5]Cl_2$.

0,1012 gr Substanz: 0,0467 gr $CoSO_4$
0,1273 » » 23,6 ccm N(18°; 723 mm)
0,3848 » » 0,5777 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,4797 gr AgCl.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}935\,J \\ 0{,}065\,OH \end{matrix}\right)Cl_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 17,62 %	Co: 17,56 %
N: 20,91 »	N: 20,36 »
J: 35,47 »	J: 35,34 »
Cl: 21,18 »	Cl: 20,94 »

Chlorid III (Fraktion 2) ist nach obigen Ausführungen eine isomorphe Mischung von

$$\text{Mole} \begin{cases} 91{,}8\ \% & Co[J(NH_3)_5]Cl_2 \text{ und} \\ 8{,}2\ \text{»} & Co[(OH)(NH_3)_5]Cl_2. \end{cases}$$

0,1128 gr Substanz: 0,0521 gr $CoSO_4$
0,1215 » » 22,5 ccm N(16°; 725 mm)
0,3674 » » 0,4615 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,3845 gr AgCl.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}918\,J \\ 0{,}082\,OH \end{matrix}\right)Cl_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 17,72 %	Co: 17,58 %
N: 21,02 »	N: 20,59 »
J: 35,02 »	J: 34,74 »
Cl: 21,30 »	Cl: 21,21 »

Die Jodzahlen für Chlorid II und III zeigen, dass die schwerer löslichen Teile (Fraktion 1) jodreicher sind als die leichter löslichen und erst später ausfallenden Teile (Fraktion 2).

β) Verarbeitung auf Nitrate.

Das grüne Jodierungsprodukt, das aus Oxykobaltiaknitrat unter alkoholischer Jodlösung entsteht, wurde zunächst kurz mit heisser 20-procentiger Salpetersäure digeriert und dann mit 1—2 Liter einer circa 0,1-procentigen Salpetersäure von 70—80° auf der Nutsche ausgewaschen. Der Rückstand ist leuchtend grün gefärbt, ebenso sind die späteren Anteile der Waschflüssigkeit nach dem Passieren des Filters rein hellgrün.

Das Präparat wurde weiter mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet (Nitrat I).

Das Atomverhältnis Kobalt zu Jod ist 1 : 0,903; auch hier kann man den analytischen Befund so ausdrücken, dass eine Mischung von:

Mole { 90,3 % Jodopentamminkobaltinitrat und
9,7 » Hydroxopentamminnitrat vorliegt.

0,1574 gr Substanz: 0,0636 gr $CoSO_4$
0,2398 » » 0,0963 » »
0,1943 » » 44,8 ccm N(20°; 716 mm)
0,5853 » » 0,3245 gr AgJ
0,5051 » » 0,2794 » »

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}097\ OH \\ 0{,}903\ J \end{matrix}\right)(NO_3)_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 15,35 %	Co: 15,38; 15,28 %
N: 25,49 »	N: 24,83 »
J: 29,83 »	J: 29,96; 29,89 »

Erwärmt man dieses *Nitrat I* mit circa 15-procentiger Schwefelsäure auf 60°, so dass ein Teil der Substanz ungelöst bleibt, so liefert das abgekühlte Filtrat mit 20-procentiger Salpetersäure eine dunkelgrüne krystallinische Fällung, die mit Salpetersäure, dann mit Alkohol gewaschen und nach der üblichen Trocknung analysiert wurde. *(Nitrat II.)*

Die Analyse giebt das Atomverhältnis Co: J = 1 : 0,844; die Fällung war aber auch hier, wiewohl sehr feinkrystallinisch, mikroskopisch als völlig einheitlich zu erkennen. Die nächstliegende Annahme war auch hier zunächst: isomorphe Mischung aus

Mole { 84,4 % $[CoJ(NH_3)_5](NO_3)_2$ und
15,6 » $[Co(OH)(NH_3)_5](NO_3)_2$.

0,0885 gr Substanz: 0,0359 gr $CoSO_4$
0,1251 » » 29,9 ccm N(16°; 718 mm)
0,2732 » » 0,1419 gr AgJ.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}844\ J \\ 0{,}156\ OH \end{matrix}\right)(NO_3)_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 15,61 %	Co: 15,44 %
N: 25,93 »	N: 26,30 »
J: 28,36 »	J: 28,06 »

Auch hier ist ersichtlich wie durch die unvollständige Auflösung von Nitrat I eine Fraktionierung in leichter lösliche und jodärmere und in schwerer lösliche, jodreichere Bestandteile erreicht wird. Bei

diesen Nitraten wie bei den weiter unten beschriebenen Nitraten aus Nitrosopentamminnitrat ist eine Entscheidung über die Zahl der extrakomplexen aciden Gruppen auf Grund der analytischen Ergebnisse schwieriger durchzuführen als bei den Chloriden.

c) Jodierung von schwarzen Nitrosopentamminkobaltsalzen.

a) Jodochloride aus Nitrosochlorid.

Das dem schwarzen Nitrosonitrat entsprechende Chlorid,

$$Co_2(NO)_2(NH_3)_{10}Cl_4,$$

wird in analoger Weise dargestellt; nur wird hier die ammoniakalische Kobaltochloridlösung während des Einleitens von Stickoxyd bei gewöhnlicher Temperatur gehalten. Das Nitrosochlorid lässt sich wie das Nitrat durch Erhitzen mit absolut alkoholischer Jodlösung in ein grünes Jodierungsprodukt überführen. Nach dem Auswaschen desselben mit Alkohol erhitzt man es einige Minuten bis fast zum Sieden mit 20-procentiger Salzsäure. Der ungelöste Rückstand wird auf der Nutsche mit etwa 1,5 Liter einer sehr schwachen Salzsäure von 70—80° ausgewaschen. Die rein grüne Substanz löst sich nun relativ leicht in 15-procentiger Schwefelsäure. Das Filtrat wird mit überschüssiger Salzsäure gefällt; der mit Salzsäure gewaschene Niederschlag wird nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das Filtrat wiederum mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag — unter dem Mikroskope sechsstrahlige Sternchen — wird mit 10-procentiger Salzsäure, dann Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. (Chlorid IV.) Ausbeute aus 22 gr Nitrosochlorid 5,0 gr.

6,5 gr dieses Chlorides wurden mit Brom in Chloroformlösung $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt; das nun resultierende Produkt wurde in Schwefelsäure (c:a 15-procentiger) gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Das Chlorid wurde mit Salzsäure ausgewaschen und nun nochmals in etwa 600 ccm 10—15-procentiger Schwefelsäure gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit rauchender Salzsäure in vier Fraktionen gefällt:

1. Fraktion: die schwefelsaure Lösung mit 6,0 ccm rauchender Salzsäure ohne Umrühren versetzt. Es scheiden sich schöne, fast schwarze, glänzende Krystalle aus, die mit Salzsäure und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden. Ausbeute 1,8 gr. (Chlorid V.)

2. Fraktion: das Filtrat von Chlorid V mit 6,0 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedenen schwarzen Krystalle werden wie oben weiter behandelt. Ausbeute 4,9 gr. (Chlorid VI.)

3. Fraktion: Filtrat von Chlorid VI mit 7,0 ccm rauchender Salzsäure gefällt. Schwarze Krystalle. Ausbeute 1,0 gr. (Chlorid VII.)

4. Fraktion: Filtrat von Chlorid VII erschöpfend mit Salzsäure behandelt. Schwarze Krystalle. Ausbeute 0,2 gr. Die vierte Fraktion wurde nicht analysiert.

Wiederum seien die aus den analytischen Belegen folgenden Atomverhältniszahlen tabellarisch angeführt:

Substanz	Co	J	Cl	N
Chlorid IV	1,00	0,837	2,12	4,96
Chlorid V (1. Frakt.)	1,00	0,891	2,08	4,89
Chlorid VI (2. Frakt.)	1,00	0,854	2,10	5,007
Chlorid. VII (3. Frakt.)	1,00	0,814	2,09	4,92

Auch hier sind namentlich die drei Fraktionen Chloride V, VI und VII schon makroskopisch so gut und einheitlich krystallisiert, dass man bei der mikroskopischen Untersuchung mechanische Beimengungen sicher erkennen würde, zumal diese mechanischen Verunreinigungen ja mindestens 15—20 % der ganzen Substanz ausmachen müssten. Die schwarzen, glänzenden Krystallisationen von Fraktion 1—4 lassen aber unter dem Mikroskope Verunreinigungen irgendwelcher Art nicht erkennen. Eine Verunreinigung etwa durch Nitritopentamminsalze ist nach der ganzen Art der Gewinnung und Reinigung ausgeschlossen, zumal das Atomverhältnis Kobalt zu Stickstoff bei den Chloriden sehr nahe = 1 : 5, jedenfalls nie höher ist.

Dagegen ist hier im Gegensatz zu den Chloriden I—III aus Oxykobaltiaknitrat, das Verhältnis Chlor zu Kobalt entschieden höher als 2 : 1. Durch zahlreiche Analysen geht hervor, dass es sehr schwer ist bei den Jodierungsprodukten aus Nitrosopentamminsalzen

zu sehr jodreichen Chloriden zu gelangen; viel leichter gelingt dies bei der Verarbeitung von Oxykobaltiaknitrat mit Jod auf Chloride. Ausserdem ist der Chlorgehalt, auf 1 Atom Kobalt bezogen, bei den Chloriden aus Nitrososalz im allgemeinen höher als bei den Chloriden aus Oxykobaltiaksalz. Es sind überhaupt viele Anhaltspunkte vorhanden, dass die Jodierungsprodukte beider Herkunft geringfügige Klassenunterschiede zeigen.

Charakteristisch ist jedenfalls dass bei den Chloriden I—III aus Oxykobaltiaknitrat + Jod pro 1 Atom Kobalt genau 2 Chloratome treffen, während bei den etwas jodärmeren Chloriden IV—VII aus Nitrosopentamminsalz + Jod **die Summe** *der auf 1 Atom Kobalt treffenden Halogenatome sich der Zahl drei nähert.*

Rein mechanische Mischungen liegen aus den oben angeführten Gründen nicht vor. Bei den folgenden analytischen Belegen sind die Berechnungen durchgeführt für feste Lösungen oder isomorphe Mischungen von Jodopentamminchlorid mit Chloropentamminchlorid.

Das zweimal aus verdünnter Schwefelsäure gefällte, aber nicht fraktionierte Chlorid IV, dessen Darstellung oben des Genaueren angegeben, zeigte folgende Analysenzahlen:

Chlorid IV.

Die Krystallisation ist kombiniert aus

$$\text{Mole} \begin{cases} 83{,}7\ \% & \mathrm{Co[J(NH_3)_5]Cl_2} \text{ mit} \\ 16{,}3\ \text{»} & \mathrm{Co[Cl(NH_3)_5]Cl_2}. \end{cases}$$

0,1142 gr Substanz: 0,0543 gr $CoSO_4$
0,1138 » » 22,2 ccm N(17,5°; 718 mm)
0,2686 » » 0,4134 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,3502 gr AgCl
0,3530 gr Substanz: 0,5418 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,4602 gr AgCl.

$$\left(\mathrm{Co(NH_3)_5} \begin{matrix} 0{,}837\ \mathrm{J} \\ 0{,}163\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right)\mathrm{Cl_2}.$$

Berechnet:		*Gefunden:*	
Co:	18,04 %	Co:	18,09 %
N:	21,41 »	N:	21,29 »
J:	32,51 »	J:	32,62; 32,10 %
Cl:	23,45 »	Cl:	23,11; 23,26 »

Das wie oben beschrieben dargestellte, als erste Fraktion aus dem Chloride IV stammende *Chlorid V* ist eine isomorphe Mischung von

$$\text{Mole} \begin{cases} 89{,}1\ \% \ \mathrm{Co[J(NH_3)_5]Cl_2} \text{ und} \\ 10{,}9\ \% \ \mathrm{Co[Cl(NH_3)_5]Cl_2}. \end{cases}$$

0,0989 gr Substanz: 0,0464 gr $CoSO_4$
0,1670 » » 31,2 ccm N(15°; 721,5 mm)
0,4656 » » 0,7151 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,6002 gr AgCl
0,3649 gr Substanz: 0,5577 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,4675 gr AgCl.

$$\left(\mathrm{Co(NH_3)_5}\ \begin{matrix} 0{,}891\ \mathrm{J} \\ 0{,}109\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right)\mathrm{Cl_2}.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 17,77 %	Co: 17,85 %
N: 21,09 »	N: 20,77 »
J: 34,09 »	J: 34,25; 34,28 %
Cl: 22,53 »	Cl: 22,29; 22,08 »

Chlorid VI.

$$\text{Mole} \begin{cases} 85{,}4\ \% \ \mathrm{[CoJ(NH_3)_5]Cl_2} \\ 14{,}6\ \% \ \mathrm{[CoCl(NH_3)_5]Cl_2}. \end{cases}$$

0,1271 gr Substanz: 0,0602 gr $CoSO_4$
0,0941 » » 18,2 ccm N(16°; 722 mm)
0,3489 » » 0,5361 gr. AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,4527 gr AgCl.

$$\left(\mathrm{Co(NH_3)_5}\ \begin{matrix} 0{,}854\ \mathrm{J} \\ 0{,}146\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right)\mathrm{Cl_2}.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 17,96 %	Co: 18,02 %
N: 21,30 »	N: 21,11 »
J: 33,03 »	J: 33,16 »
Cl: 23,15 »	Cl: 22,80 »

Chlorid VII ist eine isomorphe Mischung von

$$\text{Mole} \begin{cases} 81{,}4\ \% \ \mathrm{[CoJ(NH_3)_5]Cl_2} \text{ mit} \\ 18{,}6\ \% \ \mathrm{[CoCl(NH_3)_5]Cl_2}. \end{cases}$$

0,1029 gr Substanz: 0,0492 gr $CoSO_4$
0,1561 » » 30,6 ccm N(17°; 723 mm)
0,3241 » » 0,4907 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,4162 gr AgCl.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}814\ J \\ 0{,}186\ Cl \end{matrix}\right)Cl_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 18,16 %	Co: 18,20 %
N: 21,54 »	N: 21,25 »
J: 31,83 »	J: 31,89 »
Cl: 23,85 »	Cl: 22,84 »

Die beiden Komponenten der fast schwarzen, glänzenden Krystalle scheinen also auch hier eine isomorphe Mischung zu bilden, und man darf vielleicht die Möglichkeit andeuten, dass das Purpureochlorid hier in einer noch unbekannten physikalischen Modifikation an den Mischungen Teil nimmt. Charakteristisch ist auch, dass durch die fraktionierte Krystallisation nach einander Produkte mit 89,1 . 85,4 und 81,4 Procent Jodosalz zur Ausscheidung kommen. Auch hier sinkt also die Löslichkeit der Mischungen mit wachsendem Jodgehalt.

Aus dem analytischen Material für Chlorid IV—VII geht klar hervor, dass eine Verunreinigung der Verbindungen durch Nitritopentamminsalz ausgeschlossen ist.

Chloride von relativ geringem Jodgehalt, die ebenfalls mikroskopisch ganz einheitlich isoliert wurden, entstehen bei der folgenden Reinigungsart:

Nitrosopentamminkobaltochlorid wird in üblicher Weise jodiert. Das Rohprodukt der Jodierung wird mit 20-procentiger Salzsäure übergossen und das Reaktionsgemenge bei Zimmertemperatur häufig durchgeschüttelt. Man lässt über Nacht stehen und verarbeitet Filtrat und Rückstand getrennt. Letzerer wird mit einer sehr verdünnten Salzsäure von 70—80° sehr ausgiebig gewaschen und dann mit ganz schwach salzsaurem Wasser ausgeschüttelt. Die dritte Ausschüttelung wurde mit rauchender Salzsäure fraktioniert gefällt. Die zweite Fraktion wurde mit Salzsäure, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Chlorid erscheint nach der Analyse als eine isomorphe Mischung von

Mole $\begin{cases} 71{,}8\ \% & [CoJ(NH_3)_5]Cl_2 \text{ mit} \\ 28{,}2\ \text{»} & [CoCl(NH_3)_5]Cl_2. \end{cases}$

0,1514 gr Substanz: 0,0744 gr $CoSO_4$
0,4927 » » 0,7566 » AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,6540 gr AgCl.
0,3302 gr Substanz: 0,5079 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,4391 gr AgCl.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}718\ J \\ 0{,}282\ Cl \end{matrix}\right)Cl_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 18,66 %	Co: 18,70 %
J: 28,85 »	J: 28,89; 28,91 %
Cl: 25,59 »	Cl: 24,74; 24,79 »

Es scheint, dass durch eine geringe Hydrolyse während des Auswaschens das Defizit im Chlor entstanden ist.

Das salzsaure Filtrat des ersten Rückstandes wurde mit Ammoniak gefällt, die Fällung abgesaugt, mit Ammoniak, Alkohol und Aether gewaschen und wie oben in salzsaurem Wasser gelöst. Das durch Salzsäure ausgefällte und in üblicher Weise gewaschene und getrocknete Chlorid ist aufzufassen als eine Mischung von

Mole $\begin{cases} 76{,}7\ \% & [CoJ(NH_3)_5]Cl_2 \text{ mit} \\ 23{,}3\ \text{»} & [CoCl(NH_3)_5]Cl_2. \end{cases}$

0,1570 gr Substanz: 0,0754 gr $CoSO_4$
0,2596 » » 0,1244 » »
0,1815 » » 35,4 ccm N(13°; 726,5 mm)
0,3986 » » 0,5960 gr AgJ + AgCl;
im Chlorstrom erhitzt: 0,5093 gr AgCl.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}233\ Cl \\ 0{,}767\ J \end{matrix}\right)Cl_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 18,41 %	Co: 18,28; 18,24 %
N: 21,83 »	N: 21,92 %
J: 30,37 »	J: 30,17 »
Cl: 24,70 »	Cl: 23,15 »

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}767\ J \\ 0{,}233\ OH\ .\ HCl \end{matrix}\right)Cl_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 18,16 %	Co: 18,28; 18,24 %
N: 21,55 »	N: 21,92 %
J: 30,00 »	J: 30,17 »
Cl: 24,37 »	Cl: 23,15 »

Der Chlorgehalt wurde wohl infolge von Hydrolyse zu niedrig gefunden.

β) Jodonitrate aus Nitrosonitrat.

Da die Nitrate allgemein schwerer löslich sind als die Jodochloride, so sind die Nitratfällungen meist nur undeutlich mikrokrystallinisch und man kann diese Salze nicht so schön krystallisiert erhalten wie die Chloride aus Oxykobaltiaknitrat und die aus Nitrosonitrat.

Immerhin finden wir bei den Nitraten ähnliche Mischungsverhältnisse wie bei den Chloriden und wir wollen zur Darsteliung der analytischen Ergebnisse die früheren Methoden anwenden.

Schwarzes Nitrosonitrat wurde mit Jodlösung bei Zimmertemperatur geschüttelt und über Nacht sich selbst überlassen. Das Rohprodukt wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknet und mit 20-procentiger Salpetersäure einmal nicht ganz zum Sieden erhitzt. Der grüne Rückstand wurde nun mit circa 2 Liter einer höchstens 0,1-procentigen Salpetersäure von 80—90° sehr ausgiebig gewaschen. Das mit Alkohol nachgewaschene und getrocknete Produkt *(Nitrat III)* ergab bei der Analyse: Co 16,21 %; N 25,61 %; J 29,02 %. Das Nitrat hat also das Atomverhältnis Kobalt zu Jod = 1 : 0,833; da aber nach der Stickstoffzahl (6,66 Atome N) die Bildung eines basischen Salzes durch das lange Behandeln mit fast reinem Wasser wahrscheinlich war, so wurde das Nitrat mit 20-procentiger Salpetersäure von Zimmertemperatur verrieben. Der Rückstand zeigte dann das Atomverhältnis Kobalt zu Jod = 1 : 1. Die Beschreibung und Analyse dieses Salzes ist im Anfang dieses Kapitels angeführt.

Als das Nitrat III statt mit 20-procentiger Salpetersäure mit 30-procentiger Säure verrieben wurde, enstand in einem Falle wiederum ein jodärmeres Produkt, dessen Analyse zu folgenden Werten führte (*Nitrat IV*).

0,0884 gr Substanz: 0,0366 gr $CoSO_4$
0,1528 » » 0,0722 » AgJ.

Mole { 75,3 % $[CoJ(NH_3)_5](NO_3)_2$
24,7 » $[Co(NO_3)(NH_3)_5](NO_3)_2$.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}753\,J \\ 0{,}247\,(NO_3) \end{matrix}\right)(NO_3)_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 15,57 %	Co: 15,75 %
J: 25,24 »	J: 25,53 »

Die Einwirkung stärkerer Salpetersäure auf das ursprüngliche Nitrat mit 0,833 Aequivalenten Jod lässt sich vielleicht so deuten, dass die stärkere Salpetersäure jodarme Jodide in Lösung bringt, ähnlich wie ja die oben beschriebenen Chloride sich relativ leicht in Schwefelsäure lösen. Ebenso lassen sich ja auch, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, Jodochloride beim Behandeln mit starker Salzsäure teilweise in Lösung bringen und aus der Lösung durch Zugabe von Ammoniak wieder ausfällen. Die 30-procentige Salpetersäure scheint direkt umsetzend mit der Jodogruppe zu reagieren.

Die Löslichkeit des Ausgangsnitrates in stärkeren Säuren ergiebt sich aus folgendem Versuche: das Nitrat III wird bei Zimmertemperatur mit etwa 15-procentiger Schwefelsäure geschüttelt, das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure gefällt. Das mit dem Fällungsmittel und Alkohol gewaschene und wie sonst getrocknete Salz wurde analysiert (*Nitrat V*).

Mole { 79,1 % $[CoJ(NH_3)_5](NO_3)_2$ und
20,9 » $[Co(NO_3)(NH_3)_5](NO_3)_2$.

0,1152 gr Substanz: 0,0471 gr $CoSO_4$
0,0920 » » 21,7 ccm N(18°; 720 mm)
0,1425 » » 0,0699 gr AgJ.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}791\,J \\ 0{,}209\,(NO_3) \end{matrix}\right)(NO_3)_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 15,46 %	Co: 15,56 %
N: 26,45 »	N: 25,78 »
J: 26,33 »	J: 26,51 »

Das Rohprodukt aus Nitrosonitrat und Jod wurde mit verdünnter Essigsäure erhitzt und der grüne Rückstand mit verdünnter, heisser Essigsäure so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Salpetersäure rein grüne Fällungen ohne Beimengung von Xanthosalz gab. Der schön grüne Rückstand, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab bei verschiedenen Darstellungen folgende Zahlen:

Nitrat VI.

$$\text{Mole} \begin{cases} 89{,}4\ \% & [CoJ(NH_3)_5](NO_3)_2 \text{ und} \\ 10{,}6\ \text{»} & [Co(NO_3)(NH_3)_5](NO_3)_2. \end{cases}$$

0,1353 gr Substanz: 0,0546 gr $CoSO_4$
0,0953 » » 21,7 ccm N(12°,5; 715 mm)
0,2396 » » 0,1311 gr AgJ.

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}894\ J \\ 0{,}106\ (NO_3) \end{matrix}\right)(NO_3)_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 15,20 %	Co: 15,28 %
N: 25,63 »	N: 25,35 »
J: 29,25 »	J: 29,56 »

Nitrat VII.

$$\text{Mole} \begin{cases} 77{,}6\ \% & [CoJ(NH_3)_5](NO_3)_2 \\ 22{,}4\ \text{»} & [Co(NO_3)(NH_3)_5](NO_3)_2. \end{cases}$$

0,1238 gr Substanz: 0,0509 gr $CoSO_4$
0,1616 » » 38,1 ccm N(16°,5; 722 mm)
0,4170 » » 0,2017 gr AgJ
0,3876 » » 0,1874 » »

$$\left(Co(NH_3)_5 \begin{matrix} 0{,}776\ J \\ 0{,}224\ (NO_3) \end{matrix}\right)(NO_3)_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 15,51 %	Co: 15,65 %
N: 26,59 »	N: 26,02 »
J: 25,91 »	J: 26,13; 26,12 %.

Die gefundenen analytischen Zahlen liessen sich bei den Nitraten III—VII wohl auch durch die Annahme deuten, dass mechanische

Mischungen von Jodonitrat mit Nitritonitrat (Xanthosalz) vorliegen.* Das sehr ausgiebige Auswaschen aller Reaktionsprodukte mit Essigsäure oder sehr schwach angesäuertem Wasser spricht aber entschieden dagegen hier eine mechanische Beimengung von bis zu 22 Molenprocente Nitritosalz anzunehmen.

Immerhin muss man die Nitrate aus Nitrososalz für weniger geeignet zur Untersuchung betrachten als die entsprechenden Chloride, bei denen in allen Fällen das Verhältnis Kobalt zu Stickstoff gleich 1 : 5 war.

d) **Chemisches und physikalisches Verhalten der Jodochloride.**

Das chemische und physikalische Verhalten der beschriebenen Jodochloride berechtigt unzweifelhaft zu der gemachten Annahme, dass hier Körper vorliegen, die aus isomorphen Mischungen bestehen. Eine nur mechanische Verunreinigung der Substanzen durch fremde Kobaltamminverbindungen ist undenkbar aus folgenden Gründen:

Schon die mikroskopischen Untersuchungen stellten fest, dass die Krystalle nicht nur sehr gut ausgebildet waren, sondern auch eine völlige Einheitlichkeit besassen.

Die Belege für die Richtigkeit der Ansicht, dass die untersuchten Verbindungen höchstens ganz geringfühig mit fremden Substanzen gemischt waren, stützen sich aber nicht bloss auf rein physikalische Beobachtungen. Um jede denkbare Möglichkeit auszuschliessen Fehlschlüsse zu machen, sind die Jodochloride einer fraktionierten Krystallisation unterworfen worden. Sie wurden zu dem Zwecke, wie oben genau beschrieben ist, mehrmahls in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit rauchender Salzsäure, zuerst im Ganzen, dann in Fraktionen langsam gefällt. Auch bei der Analyse der verschiedenen Fraktionen zeigte sich eine fast vollständige Uebereinstimmung in der Zusammensetzung.

Man wird wohl berechtigt sein diese Tatsache als eine massgebende Stütze für oben ausgesprochene Hypothese anzusehen.

Die Analysen stellen fest, dass das Atomverhältnis Kobalt zu Stickstoff bei allen untersuchten Jodochloriden genau 1 : 5 ist. Hierdurch ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass Ammine mit höherem oder mit niedrigerem Gehalt an Ammoniak wie die Pentammine integrierende Bestandteile der Substanzen ausmachen.

* Diese Annahme ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil die Nitrate aus Oxykobaltiaknitrat ganz analog den Nitraten aus Nitrososalz zusammengesetzt sind.

Nicht zum wenigsten spricht für die Reinheit der analysierten Krystallisationen der Umstand, dass das Atomverhältnis von Kobalt zu Chlor bei den Jodiden aus Oxykobaltiaknitrat sehr genau 1 : 2 war und dass bei Jodochloriden aus Nitrososalz die Summe der Halogenaequivalente pro 1 Atom Kobalt so sehr nahe gleich 3 war.

Wie oben schon angeführt wurde, stellen die Jodochloride krystallographisch vollkommen einheitliche Gebilde dar. Die Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskope als kleine, prismatische Nadeln, die oft zu sternförmige Konglomerate verbunden sind. Die Farbe ist meist dunkelgrün. Unter Umständen erhält man doch fast schwarze, glänzende Krystalle und zwar unter der Bedingung, dass die Krystallisation langsam erfolgt, wodurch grössere Krystallindividuen entstehen können. Konstitutive Bedeutung hat aber dieser, übrigens ziemlich unbedeutende Farbenunterschied nicht. In gepulvertem Zustande sind die Verbindungen ohne Ausnahme rein grün.

Die Jodochloride lösen sich relativ leicht in verdünnter Schwefelsäure mit je nach der Koncentration dunkelgrüner bis fast schwarzer Farbe. Auch von rauchender Salzsäure werden die Jodochloride in Lösung gebracht. Reines Eiswasser vermag ebenfalls lösend zu wirken, doch sind die Lösungen in hohem Grade für Temperatursteigerungen empfindlich. Erwärmt sich die Flüssigkeit, so scheidet sich krystallinisches Jod aus. Bemerkenswert ist dass der Zerfall unter Jodausscheidung durch Belichtung an Geschwindigkeit und Intensität bedeutend zunimmt.

e) Abbaureaktionen.

In Bezug auf die Abbaureaktionen zeigen die Jodide aus Oxykobaltiaknitrat und die aus Nitrosokobaltiaknitrat keine principielle Unterschiede. Die Zerlegung der Verbindungen wurde herbeigeführt durch Digerieren mit rauchender Salzsäure bei Wasserbadtemperatur. Das abgeschiedene Purpureochlorid wurde nach der unten angegebenen Behandlung zu Wägung gebracht.

Die Substanzen, die für die Untersuchung verwendet wurden, waren in der folgenden Weise dargestellt:

a) Oxykobaltiaknitrat, frisch bereitet und fein gepulvert, wurde in üblicher Weise unter siedender, absolut alkoholischer Jodlösung jodiert. 26,0 gr der mit Alkohol und Aether ausgewaschenen und kurz getrockneten Substanz wurden mit circa 50 ccm 20-procentiger

Salpetersäure aufgekocht, abfiltriert und mit einer sehr stark verdünnten Salpetersäure siedend heiss ausgewaschen. Sobald das Filtrat rein grün ablief, wurde mit Alkohol und Aether nachgewaschen und das grüne Jodonitrat 24 Stunden im Vacuum getrocknet.

0,7380 gr wurden jetzt mit 25 gr rauchender Salzsäure ca 3 Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Das nach dieser Zeit aus der blauen Lösung völlig abgeschiedene Purpureosalz wurde im Gooch tiegel abfiltriert, mit Salzsäure, Alkohol und Aether gewaschen und im Trockenkasten bei 110° getrocknet.

Die Ausbeute an Purpureochlorid betrug 0,4344 gr, entsprechend 58,86 % der angewandten Substanz.

Durch Analyse wurde festgestellt, dass das angewandte grüne Nitrat ein Kobaltgehalt von (im Mittel von zwei Bestimmungen) 15,33 % besass. Macht man die Annahme, dass alles Kobalt bei obiger Behandlung in Purpureosalz übergeht, so berechnet sich für die Ausbeute nach der Formel $x = \frac{15{,}33 \cdot 250{,}..}{59}$ %, wo 250,.. das Molekulargewicht des Purpureochlorides, $Co(NH_3)_5Cl_2$, bezeichnet x zu 65,03 %. Der Differenz zwischen berechnetem und gefundenem Wert beträgt also 6,17 %.

Um die Reinheit des Purpureochlorides zu untersuchen wurde durch Abrauchen mit conc. Schwefelsäure eine Kobaltbestimmung ausgeführt:

0,1982 gr Substanz: 0,1212 gr $CoSO_4$

	Berechnet:	*Gefunden:*
$CoCl(NH_3)_5Cl_2$:	Co: 23,56 %	Co: 23,27 %

Das Purpureochlorid erwies sich somit als vollkommen frei von Verunreinigungen.

b) Das aus schwarzem Nitrosokobaltiaknitrat wie sonst dargestellte Jodierungsprodukt wurde in genau derselben Weise wie sub *a*) angegeben gereinigt und durch Digerieren mit rauchender Salzsäure in Purpureochlorid übergeführt.

Aus 1,3519 gr Jodonitrat entstanden hier 0,8523 gr Purpureosalz, was eine Ausbeute von 63,04 % entspricht. Das zersetzte Material enthielt nach Analysen Kobalt zu einem Betrage von 16,21 %.

Führt man die Rechnung wie unter *a*) aus, zeigt sich nach der Formel $x = \frac{16{,}21 \cdot 250{,}35}{59}$ %, wo x die theoretische Ausbeute an

Purpureochlorid bedeutet, $x = 68{,}76\ \%$. Die gefundene Ausbeute, $63{,}04\ \%$, differiert in diesem Falle von dem berechneten um $5{,}72\ \%$.

Die Differenzprocentzahlen, $6{,}17\ \%$ und $5{,}72\ \%$, differieren unter sich um $0{,}45\ \%$, eine Abweichung, die durch die unumgänglichen Versuchsfehlern erklärt wird.

Auch in diesem Falle wurde das Purpureochlorid analysiert. Zu dem Zwecke wurde es in warmem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Salz wieder mit rauchender Salzsäure ausgefällt. Das mit Salzsäure, Alkohol und Aether nach dem Abfiltrieren gewaschene Salz wurde bei 110° getrocknet und nach 16 Stunden Vacuumtrocknung einer Halogenbestimmung unterworfen:

$0{,}2523$ gr Substanz: $0{,}4305$ gr AgCl

	Berechnet:	*Gefunden:*
$CoCl(NH_3)_5Cl_2$:	Cl: 42,48 %	Cl: 42,16 %

Erhitzt man irgend ein Chlorid der Jodoreihe mit konc. Ammoniak am Rückflusskühler, so geht nach etwa 10 Minuten alles Salz mit tiefroter Farbe in Lösung. Die heisse, von wenigen Flocken von Kobaltihydroxyd abfiltrierte Lösung wird der Krystallisation überlassen.

Zuerst kommen in geringer Menge sehr schöne gelbe Krystalle, wahrscheinlich der Luteo-(Hexammin-)reihe angehörig. Das Filtrat von diesen Krystallen wird mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Dann lässt man stehen, filtriert und giebt zu dem Filtrate wieder Alkohol zu. Die vierte Fraktion wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und kurze Zeit im Vacuum getrocknet.

Die hellroten Krystalle erwiesen sich bei der Analyse als Hydroxopentamminkobaltichlorid, $Co(OH)(NH_3)_5Cl_2 + 1H_2O$, das A. Werner durch Behandeln von Aquopentamminsalz mit Ammoniak schon dargestellt. Nach Werner vollzieht sich die Abspaltung der Salzsäure nach folgendem Schema:

$$Co(NH_3)_5(OH)Cl_2HCl + NH_3 = NH_4Cl + Co(OH)(NH_3)_5Cl_2.$$

$0{,}0951$ gr Substanz: 23,8 ccm N(17°; 729,5 mm)
$0{,}2472$ » » $0{,}2862$ gr AgCl.

$Co(OH)(NH_3)_5Cl_2$, $1H_2O$.

Berechnet:	*Gefunden:*
N: 28,01 %	N: 27,70 %
Cl: 28,37 »	Cl: 28,61 »

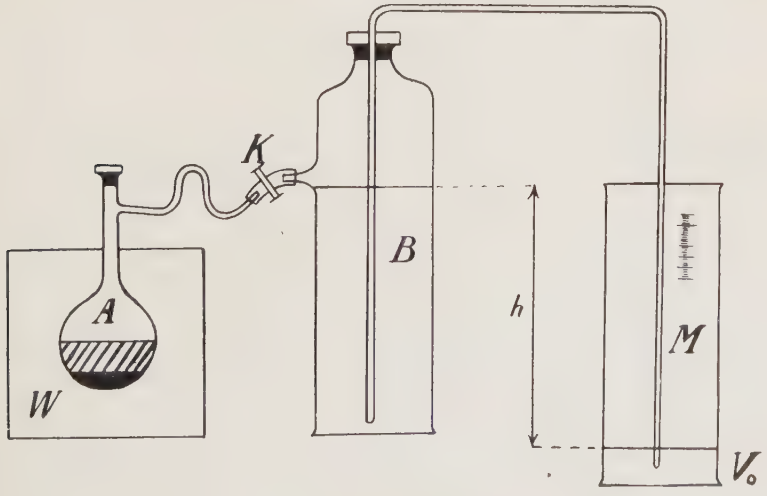
Das untersuchte Salz zeigte die charakteristischen Reaktionen der Hydroxosalze: das Salz ist in Wasser äusserst leicht mit tiefroter Farbe löslich; giebt man Salzsäure zu, so schlägt die Farbe sofort nach gelbrot um, indem sich Aquopentamminsalz (Roseosalz) bildet.

f) Geschwindigkeit der Sauerstoffentwickelung bei der Einwirkung von Jodlösung auf festes Oxykobaltiaknitrat.

Im vorhergehenden wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass bei der Einwirkung von absolut alkoholischer Jodlösung auf frisch bereitetes Oxykobaltiaknitrat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr lebhafte Sauerstoffentwickelung auftritt. Es sollte bestimmt werden, wieviel Sauerstoff eine gegebene Menge Oxykobaltiaknitrat mit einem Ueberschusse von alkoholischer Jodlösung liefert.

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, und es zeigte sich nun, dass in den ersten Stadien der Einwirkung sich sehr rasch Sauerstoff entwickelt. Plötzlich wird aber trotz gleichbleibender Durchrührung die Entwickelungsgeschwindigkeit sehr klein, so dass die Abspaltung des Sauerstoffes auch nach Tagen noch nicht zum völligen Stillstand kommt.

Es wurde daher dazu übergegangen die Geschwindigkeit dieser im »heterogenen System» sich abspielenden Reaktion zu messen. Für diese Messungen wurde die unten skizzierte Versuchsanordnung benützt.



Zunächst wird die Bunsensche Waschflasche B bis zum Ansatzrohr mit Wasser gefüllt. Man setzt dann das Heberrohr an, dessen Stopfen paraffiniert wird. Jetzt drückt man Wasser in das Heberrohr und schliesst danach die Klemmschraube K. In den Messzylinder M wird so viel Wasser eingefüllt, dass das Rohr eintaucht und dann der Fraktionierkolben A, der sich im Wasserbade W befindet, angeschlossen.

In A wird jetzt eine gewogene Menge frisch bereitetes, fein gepulvertes Oxykobaltiaknitrat eingefüllt. Die kalt bereitete Lösung von Jod in absolutem Alkohol (pro 5 gr Oxykobaltiaknitrat 10 gr Jod) wird rasch eingegossen, der Gummistopfen sofort fest aufgesetzt und die Klemmschraube K geöffnet. Dieser Moment wird als Zeitnullpunkt (t_0) notiert. Durch den Unterdruck fliesst Wasser von B nach M. Die Wassermenge V_0 im Messzylinder, der Höhendifferenz h, Barometerstand und Temperatur werden nun abgelesen. Der Gummistopfen von A wird mit Paraffin überzogen.

Nun wird das Reaktionsgemisch häufig durchgeschüttelt und für passende Zeitpunkte die Niveaustellungen V_t und h_t abgelesen. Aus $V_t - V_0$, h_t, Barometerstand, Temperatur und Wasserdampftension (p_t) kann die im Zeitmomente t entwickelte Sauerstoffmenge in Grammmolen berechnet werden.

Versuch I.

Abgewogen: 5,475 gr Oxykobaltiaknitrat. Im Zeitpunkte 11^h25 wurde die Jodlösung in den Kolben A gebracht. Wie die Klemmschraube K geöffnet wurde, war die Stellung im Messzylinder $V_0 =$ $= 5{,}0$ ccm. Zimmertemperatur 23°. Barometerstand 721 mm.

Nun wurde der im Wasserbade W von 23° eingehängte Kolben A mit der Hand gleichmässig durchgeschüttelt; die sofort einsetzende Sauerstoffentwickelung giebt sich durch die Niveauverschiebung im Messzylinder zu erkennen.

Man liest nun alle 2—3 Minuten das Messzylinderniveau ab. Trotzdem hier eine Reaktion im heterogenen System vorliegt, ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwickelung nahezu unabhängig

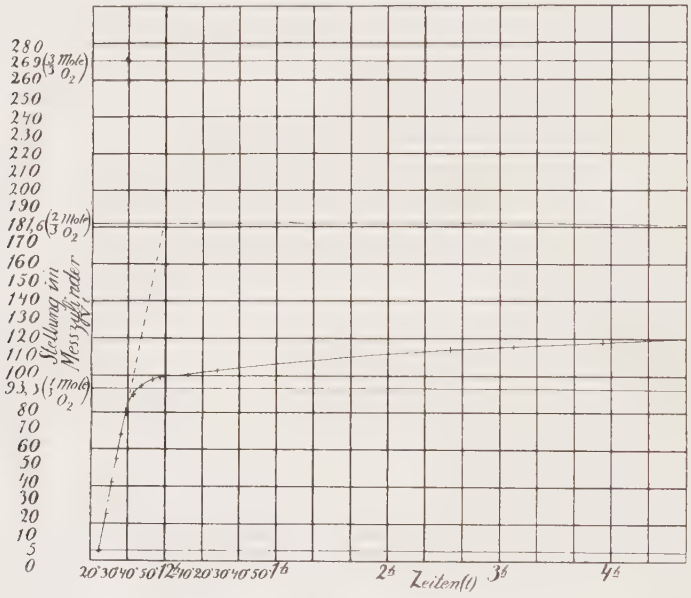
von der »Rührgeschwindigkeit»; ein Zeichen dafür, dass hier die chemische Umsetzung langsam ist im Vergleich zu den Diffusions- und Convectionsströmungen. Es war daher glücklicherweise unnötig für eine absolut gleichmässige, mechanische Durchschüttelung zu sorgen.

Die folgende Tabelle enthält die zu den einzelnen Zeitablesungen t gehörigen Niveaustellungen V_t.

Tabelle N:o I.

	Zeit t	Niveaust. V_t	Zeit t	Niveaust. V_t	
25: VI.	$11^h25',0$	$V_0 = 5,0$	$2^h33',0$	$V_t = 113,0$	
	$11^h29',2$	$V_t = 25,0$	$3^h\ 7',0$	$V_t = 115,0$	
	$11^h31',9$	$V_t = 42,0$	$3^h55',0$	$V_t = 117,0$	
	$11^h34',0$	$V_t = 55,0$	$4^h45',0$	$V_t = 120,0$	
	$11^h36',0$	$V_t = 68,0$	$6^h\ 4',0$	$V_t = 122,0$	
	$11^h38',7$	$V_t = 80,0$	$9^h20',0$	$V_t = 150,0$	26: VI.
	$11^h43',0$	$V_t = 90,0$	$11^h\ 3',0$	$V_t = 154,0$	
	$11^h47',0$	$V_t = 95,0$	$12^h11',0$	$V_t = 155,5$	
	$11^h53',0$	$V_t = 98,0$	$1^h15',0$	$V_t = 157,0$	
	$11^h57',0$	$V_t = 99,0$	$2^h40',0$	$V_t = 160,0$	
	$12^h12',0$	$V_t = 101,0$	$9^h50',0$	$V_t = 175,0$	27: VI.
	$12^h28',0$	$V_t = 103,0$			

Der Gang der Gasentwickelung bei diesem Versuche ist in dem folgenden Kurvenbilde veranschaulicht. In der Ordinatenachse sind die Niveaustellungen des Messzylinders angegeben, die jeweils im Zeitpunkte t beobachtet wurden.



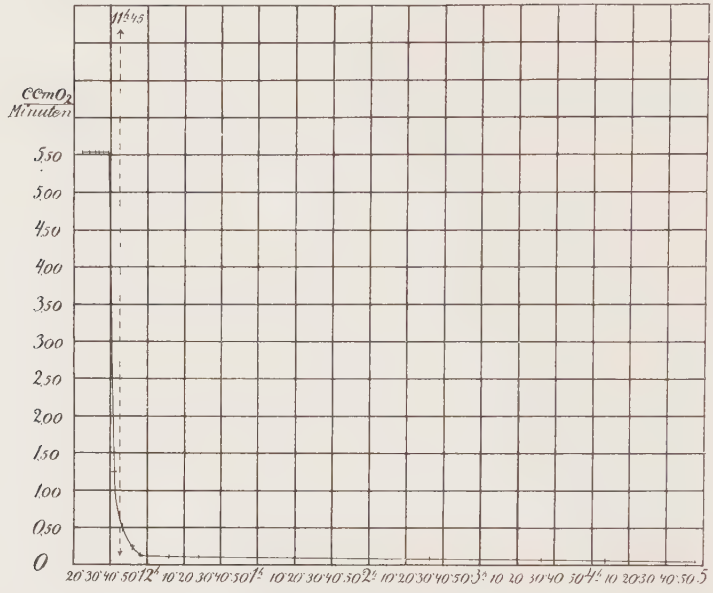
Man sieht aus dem Diagramm, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwickelung zunächst eine sehr grosse und sehr nahe konstante ist. *Die erste Zeit der Volum-Zeitkurve ist fast genau linear.* 15 Minuten nach Beginn aber wird die Sauerstoffentwickelung plötzlich verlangsamt, die Kurve verliert auf einmal an Neigung und geht mit scharfer Krümmung in einen nur sehr wenig geneigten Teil über.

Noch besser erkennt man diese plötzliche Verlangsamung der Reaktion, wenn man die Geschwindigkeitswerte selbst in ihrer Abhängigkeit von der Zeit darstellt. Als Massstab wurde gewählt die pro 1 Minute entwickelte Menge Sauerstoff in ccm, also der Quotient $\frac{V_{t_1} - V_{t_2}}{t_1 - t_2}$. Eine Reihe solcher Geschwindigkeitswerte ist in der Tabelle N:o II dargestellt.

Tabelle N:o II.

	Zeitt	Niveaust. V_t	Intervall	Geschwindigkeit ccm O_2 Min.
25: VI.	$11^h25',0$	$V_0 = 5,0$	$11^h25',0$—$11^h29',2$	5,53
	$11^h29',2$	$V_t = 25,0$	$11^h29',2$—$11^h31',9$	5,53
	$11^h31',9$	$V_t = 42,0$	$11^h31',9$—$11^h34',0$	5,53
	$11^h34',0$	$V_t = 55,0$	$11^h34',0$—$11^h36',0$	5,53
	$11^h36',0$	$V_t = 68,0$	$11^h36',0$—$11^h38',7$	5,53
	$11^h38',7$	$V_t = 80,0$	$11^h38',7$—$11^h43',0$	5,53
	$11^h43',0$	$V_t = 90,0$	$11^h43',0$—$11^h47',0$	1,25
	$11^h47',0$	$V_t = 95,0$	$11^h47',0$—$11^h53',0$	0,50
	$11^h53',0$	$V_t = 98,0$	$11^h53',0$—$11^h57',0$	0,25
	$11^h57',0$	$V_t = 99,0$	$11^h57',0$—$12^h12',0$	0,133
	$12^h12',0$	$V_t = 101,0$	$12^h12',0$—$12^h28',0$	0,125
	$12^h28',0$	$V_t = 103,0$	$12^h28',0$—$2^h33',0$	0,080
	$2^h33',0$	$V_t = 113,0$	$2^h33',0$—$3^h7',0$	0,059
	$3^h 7',0$	$V_t = 115,0$	$3^h7',0$—$3^h55',0$	0,042
	$3^h55',0$	$V_t = 117,0$	$3^h55',0$—$4^h45',0$	0,060
	$4^h45',0$	$V_t = 120,0$	$4^h45',0$—$6^h4',0$	0,025
	$6^h 4',0$	$V_t = 122,0$	$6^h4',0$—$9^h20',0$	0,030
26: VI.	$9^h20',0$	$V_t = 150,0$	$9^h20',0$—$11^h3',0$	0,040
	$11^h 3',0$	$V_t = 154,0$	$11^h3',0$—$12^h11',0$	0,022
	$12^h11',0$	$V_t = 155,5$	$12^h11',0$—$1^h15',0$	0,023
	$1^h15',0$	$V_t = 157,0$	$1^h15',0$—$2^h40',0$	0,034
	$2^h40',0$	$V_t = 160,0$	$2^h40',0$—$9^h50',0$	0,013
27: VI.	$9^h50',0$	$V_t = 175,0$	——	——

Für die Geschwindigkeit ergiebt sich dann graphisch folgendes Bild:



Man sieht wie die Geschwindigkeitswerte zuerst etwa 15 Minuten konstant bleiben; dann fällt die Geschwindigkeit plötzlich auf den fünfzigsten Teil des ursprünglichen Wertes herab.

Diese eigentümliche Erscheinung musste zunächst noch experimentell weiter verfolgt werden; tatsächlich ergaben auch neue Versuche dieselbe Unstetigkeit.

Versuch II.

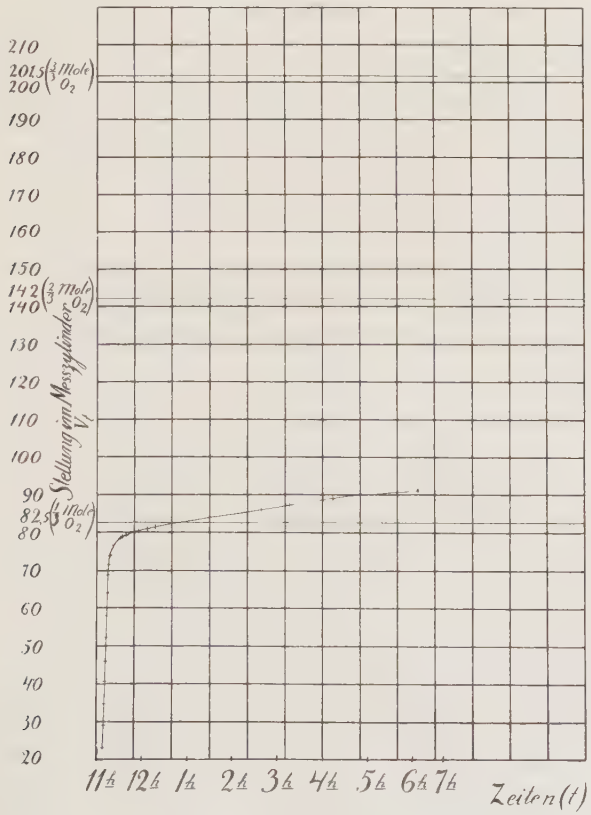
In den Reaktionskolben wurde eingewogen 3,73 gr Oxykobaltiaknitrat. Die Zimmertemperatur war 25°, der Barometerstand 722 mm.

Die alkoholische Jodlösung wurde um $11^h 7',5$ zugegeben; im Messzylinder wurde in diesem Momente die Stellung V_0 23,0 ccm abgelesen. Ueber das Fortschreiten der Reaktion giebt folgende Versuchstabelle Aufschluss:

Tabelle III.

Zeit t	Niveaust. V_t	Zeit t	Niveaust. V_t
11h 7',5	V_0 = 23,0	11h24',0	V_t = 77,4
11h 9',9	V_t = 28,8	11h26',5	V_t = 77,4
11h10',5	V_t = 34,6	11h30',0	V_t = 78,0
11h11',2	V_t = 40,3	11h36',3	V_t = 78,5
11h12',0	V_t = 46,1	11h54',5	V_t = 80,0
11h13',0	V_t = 51,9	12h 6',5	V_t = 80,9
11h14',3	V_t = 57,8	12h16',0	V_t = 81,3
11h15',6	V_t = 63,7	2h38',0	V_t = 85,8
11h16',9	V_t = 68,6	3h16',0	V_t = 87,2
11h18',0	V_t = 71,5	4h12',5	V_t = 89,2
11h19',3	V_t = 73,5	6h 7',0	V_t = 91,1
11h21',6	V_t = 76,0	—	—

Den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffentwickelung bei Versuch II stellt folgendes Kurvenbild dar:



Hier tritt nun wiederum die schon bei Versuch I beobachtete Unstetigkeit scharf in Erscheinung. Zuerst hat man wieder ein fast lineares, sehr steiles Ansteigen des entbundenen Gasvolums; die Geschwindigkeit ist also auch hier zunächst vollkommen konstant und zahlenmässig sehr hoch. Plötzlich verlangsamt sich auch hier die Sauerstoffentwickelung, die Kurve wird ganz flach und die Werte der Geschwindigkeit sinken auf einen sehr kleinen Betrag.

Um ganz sicher zu gehen, dass hier ein der Reaktion zwischen Jod und Oxykobaltiaksalz charakteristisches Phänomen vorliegt wurde noch ein dritter Versuch angestellt.

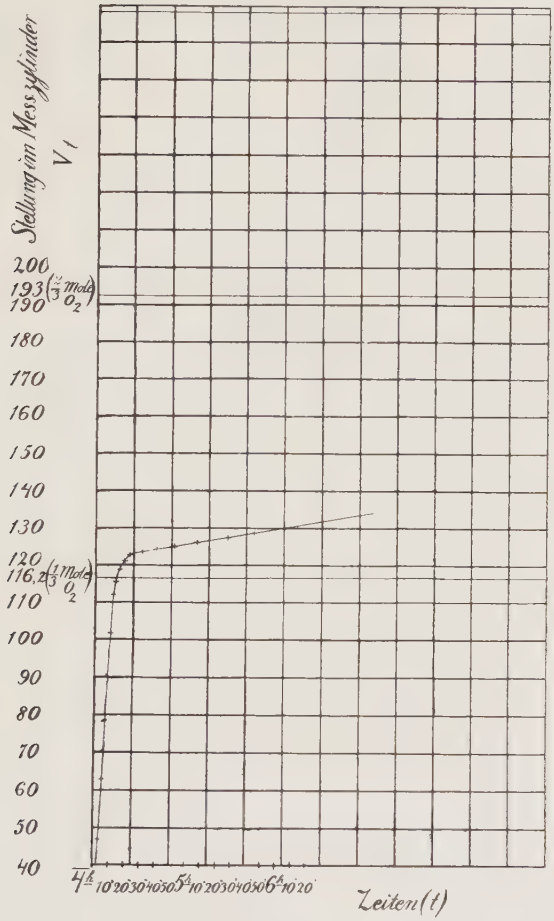
Versuch III.

4,79 gr Oxykobaltiaknitrat wurden um $4^h3',0$ mit der Jodlösung übergossen. Der Barometerstand war 723 mm, die Temperatur 25°. Der Gang des Versuches ist aus der Tabelle ersichtlich.

Tabelle IV.

Zeit t	Niveaust. V_t	Zeit t	Niveaust. V_t
$4^h3',0$	$V_0 = 39,5$	$4^h17',66$	$V_t = 121,0$
$4^h4',25$	$V_t = 47,25$	$4^h23',5$	$V_t = 123,0$
$4^h5',0$	$V_t = 62,8$	$4^h32',0$	$V_t = 123,0$
$4^h6',33$	$V_t = 78,4$	$4^h41',8$	$V_t = 124,5$
$4^h7',75$	$V_t = 90,0$	$4^h52',0$	$V_t = 125,0$
$4^h9',25$	$V_t = 101,6$	$5^h 8',0$	$V_t = 126,0$
$4^h11',0$	$V_t = 111,7$	$5^h27',0$	$V_t = 127,9$
$4^h12',0$	$V_t = 115,3$	$5^h46',0$	$V_t = 128,8$
$4^h13',13$	$V_t = 119,15$	$6^h 4',0$	$V_t = 130,0$
$4^h15',0$	$V_t = 120,15$	—	

Graphisch ist der Versuch durch das folgende Kurvenbild dargestellt.



Auch hier tritt dieselbe Erscheinung auf: die Sauerstoffentwickelung verläuft während c:a 10 Minuten konstant, dann tritt eine ausserordentliche Verlangsamung der Reaktion ein.

β) Die Resultate von Versuch I—III.

Das erste Ergebnis, das man aus den Tabellen und noch anschaulicher aus den Kurvenzeichnungen entnehmen kann, ist:

Das Volum des auch nach 48 Stunden entwickelten Sauerstoffes erreicht bei keinem Versuche auch nur annähernd den Wert, den man bei quantitativen Ablauf der Umsetzung

$$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + J_2 = 2CoJ(NH_3)_5(NO_3)_2$$

erhalten müsste.

Vergleicht man nun aber die Sauerstoffmengen, die bei den einzelnen Versuchen von $t = 0$ bis zum Momente der plötzlichen Reaktionsverlangsamung entwickelt werden, so ergiebt sich ein bemerkenswertes Resultat.

Rechnet man die aus den abgewogenen Oxykobaltiakmengen *bei quantitativen Austreiben des Sauerstoffes* zu gewinnenden Gasmengen aus, unter Zugrundelegung der Molekülformel

$$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4 (M = 568),$$

so erkennt man:

Der Knick in den Kurvenzügen (Sauerstoffvolum; Zeit) *tritt auf, wenn* $\frac{1}{3}$ *der Sauerstoffgesamtmenge entwickelt ist.*

Bezeichnet man das bis zum Auftreten des Knickes entwickelte Sauerstoffvolum in ccm mit V_x, die absolute Temperatur mit T, den Barometerstand in mm Hg mit b, ferner Wasserdampftension für diese Temperatur in mm Quecksilber mit d und die Niveaudifferenz der Wasserspiegel im Gefässe B und im Messzylinder M mit h mm, so ist die bis zum Knicke freigewordene Sauerstoffquantität in Grammmolen $= x$ zu berechnen nach

$$\left(\frac{b - d - \frac{h}{13{,}6}}{760}\right) \cdot \frac{V_x}{1000} = x \,.\, 0{,}08215 \,.\, T.$$

($R = 0{,}08215$ Literatmosphären.)

Andererseits ist die für A gr abgewogenen Oxykobaltiaknitrates, bei quantitativer Substitution durch Jod (das stets in grossem Ueberschuss vorhanden war), zu erwartende Sauerstoffquantität $= a = \frac{A}{568}$ Grammmole.

In diesem Sinne lassen sich die Versuche tabellarisch folgendermassen zusammenstellen:

Tabelle V.

Versuch No	A (gr Oxysalz)	V_x (Knick)	T	b	d	h	x (Gefunden Grammmole O_2)	$a = \frac{A}{568}$	Berechn. $\frac{1}{3}a$
I.	5,475	88 5 – 83,0	296	721	21	380	**0,00302**	0,00964	**0,00321**
II.	3,730	76,5 – 23 = 53,5	298	722	23,7	181	**0,00197**	0,00657	**0,00219**
III.	4,790	112 – 30,5 = 72,5	298	723	23,7	230	**0,00266**	0,00843	**0,00281**

Aus der Tabelle erkennt man, inwieweit die oben angedeutete Abhängigkeit des »Knickpunktsvolum» von der quantitativ berechneten Sauerstoffmenge (a) zutrifft. Wenn die gefundenen x-Werte auch stets etwas zu niedrig sind, so ist doch nicht zu verkennen, dass der Beziehung

$$x = \frac{1}{3} \cdot \frac{a}{568}$$

die tatsächlich beobachteten Verhältnisse relativ gut wiedergiebt.

In den Figuren sind durch starke horizontale Linien dargestellt, welche Volumwerte erhalten werden müssen, wenn nacheinander $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ und $\frac{3}{3}$ der stoechiometrischen Sauerstoffmenge entwickelt werden. Man sieht dann, wie *sehr weit* die höchsten erreichten Sauerstoffvolume noch unter dem Grenzvolum liegen; andererseits ist deutlich erkennbar, dass die Horizontale für $\frac{1}{3}\,a$ stets nahe auf dem Niveau des Knickpunktes liegt.

γ) Erklärungsversuch.

Es sei versucht die bei diesen Messungen übereinstimmend beobachteten Unstetigkeitserscheinungen theoretisch zu deuten.

Die Koncentration des freien Jodes ist so hoch gewählt und die Menge des Oxykobaltiakes so niedrig, dass die Koncentration des freien Jodes während der Versuchsdauer in erster Annäherung als eine konstante betrachtet werden kann. Man hat nun einen schwerlöslichen Bodenkörper, so dass die ausserordentlich kleine Koncentration des Oxykobaltiakes in der Lösung ebenfalls als eine Konstante betrachtet werden muss. Nach den Gesetzen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit muss dann auch die Geschwindigkeit u der Reaktion, für welche die Beziehung

$$u = k\,[\text{Oxykobaltiak}]^a[\text{Jod}]^b$$

gesetzt werden kann, im ganzen Reaktionsverlauf konstant sein.

Tatsächlich beobachtet man nun auch, dass zunächst die Geschwindigkeiten der Sauerstoffentwickelung unabhängig von der Zeit sind. (Die ersten Aeste der Kurven sind streng linear.)

Dieses Gebiet der linearen Reaktionsgeschwindigkeit erstreckt sich nun aber nur auf einen Teil der Gesamtreaktion; von einem bestimmten Augenblicke an (Abscisse des Knickpunktes) wird die

Geschwindigkeit plötzlich kleiner, aber erreicht bald wieder einen zweiten konstanten, nun sehr kleinen Wert.

Diese Erscheinung lässt sich nur so deuten, dass nun von der kritischen Zeit an ein neuer Bodenkörper den Geschwindigkeitsverlauf regelt, oder dass in diesem kritischen Momente der erste Bodenkörper vollkommen verschwunden ist.

Theoretisch müssten im Knickpunkte dann zwei streng gerade Linien sich scharf schneiden — praktisch aber wird bei der nun schwer ins Gewicht fallenden unvollkommenen Durchschüttelung, die letzten Reste des ursprünglichen Bodenkörpers vom zweiten Bodenkörper eingehüllt sein und erst allmählich verschwinden. So liesse es sich erklären, dass die Kurven kurz nach dem Knickpunkte mehr oder minder ausgeprägte Rundung zeigen.

Diese Ueberlegung führt dazu eine ***stufenweise Jodierung*** des Oxykobaltiaknitrates anzunehmen, die sich aber nicht denken lässt, wenn man nicht dem ***festen*** Oxykobaltiaksalz ein höheres Molekulargewicht als $Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4$ (M = 568) zuschreibt.

Wenn man diese Möglichkeit zugiebt, so würde man unter Annahme der Molekülgrösse

$$\left[Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4\right]_3$$

für das feste Oxykobaltiaksalz die beobachteten Verhältnisse am besten erklären können. Die hochmolekulare Verbindung würde dann im ersten Stadium der Jodierung den dritten Teil des Sauerstoffes verlieren und in ein erstes kompliziertes Jodierungsprodukt übergehen. Bei weiterer Jodierung entstehen dann Körper, die bei der Behandlung mit Säuren die grünen Jodopentammine liefern.

In diesem Zusammenhange sei auch auf folgende Beobachtung hingewiesen. Wenn man Oxykobaltiaknitrat bei Zimmertemperatur jodiert, *die Reaktion aber im Momente der plötzlichen Reaktionsverlangsamung unterbricht*, so erhält man aus diesem ersten Jodierungsprodukt durch Lösen in Schwefelsäure und Versetzen mit Salzsäure zuweilen lange, grüne Nadeln, die in ihrer Zusammensetzung den Jodopentamminen des Kapitels II sehr nahe stehen und das auch sonst sehr häufig beobachtete Atomverhältnis:

$$\text{Kobalt zu Jod} = 1{,}00 : 0{,}83 = 6 : 5$$

zeigen.

Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass sowohl

1) das Sauerstoffabsorptionsvermögen ammoniakalischer Kobaltosalzlösungen (Kapitel I)

wie 2) die Geschwindigkeitsphänomene bei der Jodierung von Oxykobaltiaknitrat (Kapitel II) eine kompliziertere Zusammensetzung der Oxykobaltiaksalze sehr wahrscheinlich machen und dass eine erneute Bearbeitung der Oxykobaltiakverbindungen sehr wünschenswert erscheint.

III. Einwirkung von Brom auf Oxykobaltiaknitrat.

a) Bromide.

In zwei der vorhergehenden Kapiteln wurde die Einwirkung von Jod auf Oxykobaltiaknitrat nach zwei Richtungen hin studiert. Zunächst wurden die entstehenden Kobaltverbindungen untersucht und gefunden, dass bei der Reaktion Kobaltipentammine entstehen, die das Jod in sehr komplexer Bindung enthalten. Andererseits wurde konstatiert, dass bei der Jodierung gasförmiger Sauerstoff entweicht, und es wurde das Tempo dieser Sauerstoffentwickelung in drei quantitativen Versuchen bestimmt.

Es lag nun nahe, das Verhalten der Oxykobaltiaksalze gegenüber Brom ebenfalls zu studieren. Hier zeigte sich jetzt sofort, dass bei der Bromierung der Oxykobaltiaksalze ein Reaktionsbild sich ergiebt, das nach dem Verlaufe der Jodierung ganz und gar nicht zu erwarten war.

Zunächst wurde Brom in Chloroformlösung mit Oxykobaltiaknitrat in dem Apparate in Reaktion gebracht, der im Kapitel II zu den Gasversuchen benützt wurde. Es ergab sich, dass weder bei Zimmertemperatur noch bei längerem Sieden der Chloroformlösung irgend eine Gasentwickelung zu beobachten war. *Das stärkere Halogen Brom ist also nicht im Stande den Sauerstoff des Oxykobaltiakes ganz oder teilweise zu verdrängen, eine Reaktion, die mit dem schwächeren Halogen Jod so leicht erfolgt.*

Das Brom wirkt aber in anderem Sinne sehr leicht auf das Oxykobaltiaksalz. Kocht man das Oxykobaltiaknitrat mit Brom in Chloroformlösung etwa fünf Minuten, so erhält man ein tiefgrünes, bromhaltiges **Additionsprodukt,** das beim Digerieren mit Mineralsäuren nicht mehr die charakteristische Reaktion der Oxykobaltiake, die Sauerstoffentwickelung, zeigt.

Erhitzt man das Rohprodukt längere Zeit mit Mineralsäuren, so scheiden sich aus dem abgekühlten Filtrate schön krystallisierte,

grüne bis schwarzgrüne Salze ab, die in ihrer Zusammensetzung den *Anhydrooxykobaltiaksalzen*

$$Co \quad O(NH_3)_5R_2$$

$$Co \quad O(NH_3)_5R_3$$

sehr nahe stehen.

Aber auch auf diesem Gebiete wurden Beobachtungen gemacht, die mit der bisjetzt gebräuchlichen Formulierung namentlich der Oxykobaltiaksalze schwer in Einklang zu bringen sind.

Zunächst wurde das Rohprodukt der Einwirkung von Brom auf Oxykobaltiaknitrat ohne weitere Reinigung analysiert.

Frisch bereitetes Oxykobaltiaknitrat wird mit 25-procentigem Ammoniakwasser, dann mit einer Mischung von conc. Ammoniak mit absolutem Alkohol, schliesslich mit reinem Alkohol und Aether gewaschen, kurz getrocknet und in der Reibschale fein gepulvert. Das Salz wird dann mit einem grossen Ueberschuss von Brom in Chloroform am Rückflusskühler fünf Minuten gekocht. Das dunkelgrüne, schwere Reaktionsprodukt wird jetzt abgesaugt, mit Chloroform und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Wenn man auch von diesem Produkte, das absichtlich einer weiteren Reinigung nicht unterzogen wurde, gut stimmende Analysenwerte nicht wird erwarten dürfen, so lassen sich doch schon aus der Zusammensetzung dieses Rohmateriales bemerkenswerte Schlüsse ziehen.

Nach der bisjetzt gebräuchlichen Formulierung der Oxykobaltiaksalze würden sich bei der Einwirkung von Brom Anhydrooxykobaltiaksalze bilden nach der Umsetzungsgleichung:

$$a) \quad Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + \tfrac{1}{2}Br_2 = Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4Br,$$

das heisst ein Kobaltatom würde durch Addition von Brom in die dreiwertige Form übergehen.

Nach den Versuchen über das Verhalten von Kobaltoamminen gegenüber Sauerstoff (Kapitel I) müsste den Oxykobaltiaksalzen die Formulierung

$$Co_3O_2(NH_3)_{15}R_6$$

zukommen, und dann käme für die Bromierung die Umsetzungsgleichung

$$b) \quad Co_3O_2(NH_3)_{15}(NO_3)_6 + Br_2 = Co_3O_2(NH_3)_{15}(NO_3)_6Br_2$$

in Betracht.

Dass nun tatsächlich Gleichung *a*) die beobachteten Verhältnisse nicht zu erklären vermag ergiebt sich aus den folgenden Facta:

1) Ausbeute an grünem Rohprodukt.

Die Ausbeuten bei der Bromierung von Oxykobaltiaknitrat sind bei einigen Versuchen bestimmt worden. Es gaben nacheinander

17	gr	Oxykobaltiaknitrat	20	gr	Rohprod.:	Ausb.	118 %
12,5	»	»	15	»	»	»	120 »
12	»	»	14	»	»	»	117 »
12	»	»	14,5	»	»	»	120 »

Im Mittel ist also die Ausbeute 119 %, bezogen auf Oxykobaltiaknitrat.

Nach Gleichung *a*) liefern 568 gr Oxysalz 648 gr Bromprodukt. Berechnete Ausbeute 114 %.

Nach *b*) entstehen aus 836 gr Oxysalz 996 gr Bromprodukt.

Berechnete Ausbeute 119 %
Gefundene » 119 »

2) Analyse des Rohproduktes.

Das wie oben beschrieben gewonnene Rohprodukt gab folgende Analysenwerte:

0,2881	gr	Substanz:	0,1319 gr $CoSO_4$
0,1818	»	»	0,0818 » »
0,1608	»	»	0,0725 » »
0,1429	»	»	36,3 ccm N(21°; 728 mm)
0,4283	»	»	0,1727 gr AgBr (Chlorfrei).

$$Co_3O_2(NH_3)_{15}(NO_3)_6Br_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 17,77 %	Co: 17,12; 17,17; 17,12 %
N: 29,52 »	N: 27,53 %
Br: 16,05 »	Br: 17,10 »

$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4Br$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 18,21 %	Co: 17,42; 17,16; 17,12 %
N: 30,24 »	N: 27,53 %
Br: 12,34 »	Br: 17,16 »

$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_1Br_2$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 16,21 %	Co: 17,42; 17,16; 17,12 %
N: 26,92 »	N: 27,53 %
Br: 21,96 »	Br: 17,16 »

Die Ausbeuteverhältnisse und die analytischen Zahlen für dieses Rohprodukt (Co: Br sehr nahe = 3 : 2) sprechen also dafür im Bromierungsprodukt und damit auch im Oxykobaltiaksalz einen Kern mit (mindestens) drei Kobaltatomen anzunehmen.

Es wurde nun dazu geschritten, aus dem Rohprodukte auf nassem Wege reine Verbindungen zu gewinnen. Wie auch in diesen wohlkrystallisierten Salzen ein Trikomplex sich durch die Analysen mit grosser Wahrscheinlichkeit ergiebt, lehren die folgenden Beobachtungen.

Wird das grüne Rohprodukt aus verdünnter, circa 15-procentiger Essigsäure umkrystallisiert, so erhält man serpentingrüne Nadeln, die aber wohl noch Gemische aus Nitrate und Bromide darstellen.

(*Gefunden:* Co: 18,48 %; N: 31,63 %; Br: 3,41 %.)

Das Rohprodukt wurde nun mit c:a 10 gr Bromkalium und etwa 300 ccm verdünnter Essigsäure aufgekocht. Das Salz geht mit tiefblauer Farbe in Lösung und aus dem Filtrate scheiden sich beim Abkühlen feine, sehr lange, grüne Nadeln ab, die meist so innig verfilzt sind, dass der Gefässinhalt gallertartig erstarrt.

Die Nadeln wurden abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Substanz giebt im Vacuum über Schwefelsäure leicht Krystallwasser ab; die Analysen sind auf vacuumtrockene Substanz umgerechnet. Die Nadeln gleichen ganz denen von Anhydrooxykobaltiakbromid, die zur Kontrolle aus Anhydrooxykobaltiaknitrat nach Werners Vorschrift hergestellt wurden. Im Bromgehalt besteht aber eine beträchtliche Diskrepanz.

0,1687 gr verlieren im Vacuum 0,0034 gr
0,1600 » Substanz: 0,0666 gr $CoSO_4$

0,1508 gr Substanz: 0,0632 gr $CoSO_4$
0,1129 » » 20,1 ccm N(18°; 722,5 mm)
0,2254 » » 0,2710 gr AgBr
0,1899 » » 0,1074 » H_2O.

$Co_2O_2(NH_3)_{10}Br_5$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 16,39 %	Co: 16,16; 16,28 %
N: 19,44 »	N: 19,84 %
Br: 55,52 »	Br: 52,21 »
H: 4,16 »	H: 4,39 »

Um die Abweichung im Bromgehalt aufzuklären, wurde dem Rohbromid aus Oxykobaltiaknitrat das folgende Reinigungsverfahren unterworfen.

10 gr Bromid wurden mit 15 gr Bromkalium in 300 ccm Essigsäure gekocht. Aus der filtrierten, abgekühlten Lösung kommen grüne Nadeln, die, zweimal mit Essigsäure gewaschen, nochmals aus Essigsäure unter Zusatz von 5 gr Bromkalium umkrystallisiert wurden. Die Krystallisation wurde mit einer etwas Bromkalium enthaltenden Essigsäure fünfmal, dann einmal mit reiner Essigsäure gewaschen und durch Erwärmen mit 2 gr Bromkalium in Essigsäure wiederum in Lösung gebracht. Die jetzt beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle wurden mit bromkaliumhaltiger Essigsäure, dann mit reiner Säure und Alkohol gewaschen und 3 Stunden an der Luft getrocknet. Die folgenden Analysen beziehen sich auf vacuumtrockene Substanz.

0,1568 gr verlieren im Vac. 0,0060 gr
0,1568 » Substanz: 0,0660 gr $CoSO_4$
0,0896 » » 15,6 ccm N(20°; 717 mm)
0,1256 » » 0,1454 gr AgBr.

$Co_2O_2(NH_3)_{10}Br_5$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 16,39 %	Co: 16,65 %
N: 19,44 »	N: 19,41 »
Br: 55,52 »	Br: 51,22 »

Die Diskrepanz im Bromgehalt bleibt also bestehen, trotzdem das analysierte Produkt mit aller Sorgfalt dreimal aus stark bromidhaltiger Lösung auskrystallisiert war.

Dass die Methode der Krystallisation an sich geeignet war folgt aus folgendem Versuche.

Es wurde Anhydrooxykobaltiaknitrat, $Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$ nach Werner* dargestellt. Durch eine Lösung von Kobaltnitrat in 25-procentigem Ammoniak wird 2 Tage Luft gesaugt. Das Reaktionsgemisch bleibt dann an einem luftigen Orte noch etwa 14 Tage stehen. Die ausgeschiedenen, fast schwarzen Krystalle werden abgesaugt, mit Ammoniakwasser und Alkohol gewaschen und nun aus einer sehr verdünnten Salpetersäure dreimal umkrystallisiert.

8 gr des so gewonnenen Anhydrooxykobaltiaknitrates (Analyse siehe unten) wurden mit 20 gr Bromkalium in Essigsäure gekocht. Man lässt erkalten ohne zu filtrieren. Die abgeschiedenen, grünen Nadeln wurden einmal mit Essigsäure gewaschen und dann aus einer Lösung von 10 gr Bromkalium in Essigsäure umkrystallisiert. Die Krystalle, einmal mit Essigsäure gewaschen, wurden wieder aus einer 5 gr Bromkalium enthaltenden Säure umkrystallisiert und dann mit bromkaliumhaltiger Essigsäure, Alkohol und Aether gewaschen. Die 17 Stunden an der Luft getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,1448 gr verlieren im Vac. 0,0056 gr
0,1448 » Substanz: 0,0604 gr $CoSO_4$
0,2111 » » 0,2672 » AgBr.

$Co_2O_2(NH_3)_{10}Br_5$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 16,39 %	Co: 16,51 %
Br: 55,52 »	Br: 56,03

Hier wird also der richtige Bromgehalt leicht erreicht; die Methode der Umkrystallisation liefert also an sich zuverlässige Resultate. Die beiden Bromide aus Oxykobaltiaknitrat + Brom enthalten stets weniger Brom als das Wernersche Anhydrooxykobaltiakbromid. Das Atomverhältnis Kobalt zu Brom ist bei den beiden analysierten Bromiden

Co : Br = 1 : 2,36 oder = 3 : 7,08
und Co : Br = 1 : 2,27 » = 2 : 6,81.

Das stoechiometrische Verhältnis von Metall zu Halogen ist also ***in beiden Fällen sehr nahe gleich 3 : 7.***

Einwirkung von Brom auf Oxykobaltiaknitrat.

β) Nitrate.

Es wurde nun versucht aus dem grünen Rohprodukte der Bromierung von Oxykobaltiaknitrat reine Nitrate darzustellen.

Das grüne Ausgangsprodukt wird mit 20-procentiger Salpetersäure gekocht bis alles Brom ausgetrieben ist. Am Boden des Gefässes findet sich dann ein tiefblaues Pulver, das mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol gewaschen wird. Das Produkt wird nun einmal aus 20-procentiger Salpetersäure umkrystallisiert. Die erhaltene Substanz — dunkelgrüne, fast schwarze, glänzende Prismen — wird mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Eine Kobaltbestimmung ergab:

0,0978 gr Substanz: 0,0474 gr $CoSO_4$.

Gefunden Co: 18,44 %.

Dieses Produkt wurde nun der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Das Salz wird mit etwa 2-procentiger Salpetersäure gekocht bis alles in Lösung gegangen ist. Die tiefblaue, fast schwarze Lösung wird nun ganz langsam abgekühlt. Die ersten sich abscheidenden Krystalle werden abgesaugt, mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Diese *Fraktion I* gab bei der Analyse:

0,1199 gr Substanz: 0,0585 gr $CoSO_4$
0,0741 » » 22,3 ccm N(19°,3; 716,5 mm)
Mit Silbernitrat keine Spur AgBr.

$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 18,79 %	Co: 18,48 %
N: 33,43 »	N: 32,55 »

Das erste Filtrat von dieser Fraktion I liefert bei weiterer Abkühlung eine zweite Krystallisation, die mikroskopisch von den Krystallen der ersten Fraktion nicht zu unterscheiden waren. Die Krystalle dieser zweiten Fraktion wurden wie die der ersten gewaschen und getrocknet.

Fraktion II.

0,1376 gr Substanz: 0,0682 gr $CoSO_4$
0,1077 » » 32,7 ccm N(19°; 714,5 mm)

$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 18,79 %	Co: 18,86 %
N: 33,43 »	N: 32,77 »

Das noch heisse Filtrat der zweiten Fraktion gab eine dritte Krystallisation, die weiter genau wie die zwei ersten gewaschen und getrocknet wurde und bei der Analyse folgendes ergab.

Fraktion III.

0,1476 gr Substanz: 0,0723 gr $CoSO_4$
0,0902 » » 27,2 ccm N(19°,5; 714,5 mm).

$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 18,79 %	Co: 18,64 %
N: 33,43 »	N: 32,50 »

Bei sämtlichen Fraktionen ist also der Stickstoffgehalt beträchtlich niedriger als der Stickstoffgehalt des Anhydrooxykobaltiaknitrates.

Die drei Fraktionen wurden nun vereinigt und zweimal mit einer zum vollständigen Lösen nicht ausreichenden Menge 2-procentiger Salpetersäure aufgekocht. Aus den beiden Lösungen kommen Krystalle, die, vereinigt nochmals aus einer Salpetersäure derselben Stärke umkrystallisiert werden. Die erste und die dritte Fraktion dieser Krystallisation wurden mit Salpetersäure (c:a 2-proc.), Alkohol und Aether gewaschen und über Nacht im Vacuum getrocknet. Die Analysen gaben folgende Werte:

0,1004 gr Substanz: 0,0490 gr $CoSO_4$
0,1046 » » 0,0511 » »
0,0744 » » 22,4 ccm N(16°,4; 712 mm)
0,0662 » » 19,8 » » (16°; 716 »).

$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$.

Berechnet:	*Gefunden:*	
	I.	III.
Co: 18,79 %	18,57 %	18,59 %
N: 33,43 »	32,77 »	32,82 »

Sämmtliche hier analysierten Nitrate zeigten nach Lufttrocknung keine Gewichtsabnahme im Vacuum über Schwefelsäure, waren also frei von Krystallwasser.

Die Stickstoffzahl liegt stets beträchtlich zu niedrig.

Um die Zuverlässigkeit der Krystallisationsmethode zu prüfen wurde Anhydrooxykobaltiaknitrat nach der Vorschrift von Werner und Mylius dargestellt (siehe oben) und aus 2-procentiger Salpetersäure oftmals umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt zeigte den richtigen Stickstoffgehalt.

0,1007 gr Substanz: 0,0480 gr $CoSO_4$
0,0724 » » 22,3 ccm N(18°; 709 mm).

$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 18,79 %	Co: 18,48 %
N: 33,43 »	N: 33,16 »

Die Nitrate aus Oxykobaltiaknitrat + Brom unterscheiden sich also durch eine konstante Differenz in der Stickstoffzahl von dem Anhydrooxykobaltiaknitrat.

Berechnet man die pro 1 Kobaltatom treffende Stickstoffatomzahl und zieht man von diesem Wert die fünf Pentamminstickstoffatome ab, so ergeben sich für die Fraktionen II und III die stoechiometrischen Verhältniszahlen

$Co : (NO_3) = 1 : 2{,}32$ oder $3 : 6{,}96$
$Co : (NO_3) = 1 : 2{,}34$ » $3 : 7{,}02$.

Es ist also jedenfalls sehr bemerkenswert, dass die untersuchten Bromide und Nitrate, die im Krystallhabitus den Anhydrooxykobaltiaken sehr nahe stehen, in ihrer Zusammensetzung eine zwar geringfügige aber konstante Abweichung von diesen Salzen zeigen.

Die Abweichung liegt bei Bromiden und Nitraten im gleichen Sinne.

Pro 1 Kobaltatom treffen nicht 2,50 sondern 2,33 acide Gruppen, so dass auch hier Andeutungen für einen Trikobaltkomplex vorliegen

Da aber die beobachteten Deficite im Brom- und Nitratgehalt eventuell auch durch hydrolytische Bildung basischer Salze erklärt werden können — die oben angeführten Krystallisationsversuche an reinen Werner'schen Anhydrooxykobaltiaksalzen sprechen *gegen* diese Annahme — so wird man doch vorläufig aus den vorliegenden Versuchen den Schluss ziehen müssen:

Bei der Einwirkung von Brom auf Oxykobaltiaknitrat entsteht ein Bromadditionsprodukt, das bei der Behandlung mit heissen Mineralsäuren Anhydrooxykobaltiaksalze liefert.

IV. Einwirkung von Stickoxyd auf Kobaltosalze bei Gegenwart von Hydroxylamin und Aethylendiamin.

Wässerige Lösungen von Kobaltoamminen reagieren mit Stickoxydgas glatt unter Bildung von Einlagerungsverbindungen (Kobaltonitrosopentamminen), die der Umlagerung in echte Kobaltinitrosopentammine fähig sind.

Es wurde versucht bei dieser Reaktion Ammoniak durch Hydroxylamin und durch Aethylendiamin zu ersetzen. Lösungen von Kobaltosalzen, die freies Hydroxylamin oder Aethylendiamin enthalten, reagieren zwar sehr leicht mit Stickoxydgas; es lassen sich hier aber Stickoxyd enthaltende Einlagerungsverbindungen nicht isolieren. Das Stickoxyd wirkt in diesem Falle nur als Oxydationsmittel.

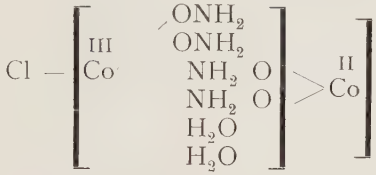
a) Hydroxylaminverbindung.

Zu einer wässerigen Lösung von Kobaltochlorid, der pro 1 Mol $CoCl_2$ mehr als 10 Mole Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt sind, lässt man Kalilauge fliessen, so dass nur circa 75 % des Hydroxylaminsalzes zerlegt werden können. Leitet man nun bei vollkommenen Luftabschluss in die hellrote Lösung Stickoxyd ein, so entsteht fast sofort ein feinkrystallinischer, chokoladebrauner Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Die Krystalle werden andauernd mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man auf die Hydroxylaminkobaltchloridlösung nicht Stickoxyd sondern einfach den Sauerstoff der Luft einwirken lässt.

Die Analyse der Substanz ergab, dass sie pro 2 Atome Kobalt nur 1 Atom Chlor und zwei Moleküle Hydroxylamin enthält. Weiterhin gab ein quantitativer gasanalytischer Versuch das Resultat, dass beim Lösen der Verbindung in kalten Mineralsäuren reiner Stickstoff entweicht, und zwar wird genau $\frac{1}{4}$ des Gesamtstickstoffes bei dieser Zersetzung in elementarer Form entwickelt.

Diese analytischen Daten kommen am besten in der Formel

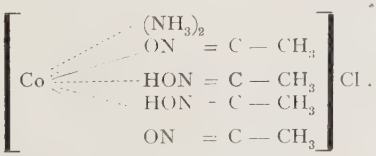


zum Ausdruck.* Danach enthält die Verbindung 2 Kobaltatome von verschiedener Wertigkeit, ein dreiwertiges und ein zweiwertiges, die (zum Teil) salzartig an Hydroxylaminreste gebunden sind. Die dritte Valenz des einen dreiwertigen Kobaltatoms ist durch 1 Chloratom abgesättigt. Bei der Säurespaltung vermag dann das dreiwertige Kobaltatom unter Valenzwechsel nach der Gleichung $Co_2(ONH_2)_4(H_2O)_2Cl + 6HCl = 2CoCl_2 + \frac{1}{2}N_2 + 3NH_2 . OH,HCl + + 3H_2O$ ein Molekül Hydroxylamin unter Bildung eines halben Moles Stickstoff zu oxydieren, so dass $\frac{1}{4}$ des Gesamtstickstoffes als Gas freigemacht werden, wie es der Versuch ergiebt.

Für die Darstellung der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen wie auch für die schwarzen Nitrosoammine wurde die unten skizzierte Apparatur benützt.

Dieselbe besteht aus den zwei Druckflaschen *A* und *B*, die mit doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen sind. Durch die eine Bohrung tritt in *A* das Hahnrohr *E*, das durch Gummischlauch mit dem Chlorcalciumrohr *C* verbunden ist. Der Gummistopfen von *C*

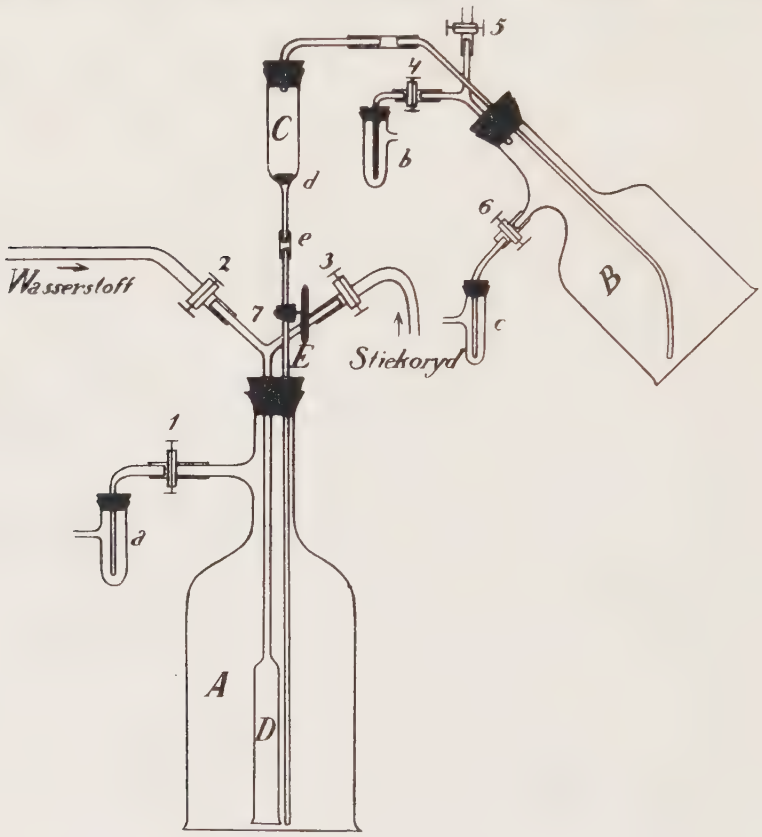
* Diese Verbindung zeigt in ihrer Konstitution Analogie mit den von Tschugaeff dargestellten Alkylkobaltglyoximen, z. B. Diaminodimethylglyoximkobaltchlorid



B. B. 39; 2692.

Z. f. a. Ch. 46; 144.

trägt ein gebogenes Glasrohr, das durch die eine Bohrung der Stopfen von *B* bis an den Boden des Gefässes reicht. Die zweite Bohrung der Gummistopfen von *A* und *B* trägt je ein Gabelrohr; an den einen Schenkel ist bei der Druckflasche *B* der Wasserverschluss *b* angebracht. Das Gabelrohr bei *A* dient dazu Wasserstoff und Stick-



oxyd einzuleiten. Auf die Tubuli der Druckflaschen sind Wasserverschlüsse angesetzt. In *C* ist bei *d* etwas Glaswolle locker eingesetzt.

Der Apparat wird jetzt wie folgt benützt:

In *A* kommt das in möglichst wenig Wasser gelöste Kobaltosalz, in *B* die Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumhydroxyd. Zuerst streicht der mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung gewaschene Wasserstoff durch die Kobaltsalzlösung und entweicht bei *a*. Dann wird die Klemmschraube *1* geschlossen, *3* kurze Zeit aufgemacht. Jetzt wird wieder *3* zugemacht, dafür aber der

Hahn *7* geöffnet. Der Wasserstoff durchströmt die Lösung in *B* und entweicht zuerst durch *5*, dann, wenn diese Klemmschraube zugemacht wurde, durch die Wasserverschlüsse *b* und *c*. Ist nach einiger Zeit aus den Gefässen die Luft vollständig ausgetrieben, was durch Prüfung des bei *b* oder *c* austretenden Gases ermittelt wird, so werden sämmtliche Klemmschrauben zugemacht. Der Hahn *7* bleibt offen. Der Wasserstoffapparat wird jetz bei *5* eingeschaltet. Macht man diese Klemmschraube und dann vorsichtig auch die bei *a* auf, so wird die Hydroxylaminlösung langsam in *A* eingedrückt. Ist dies erreicht, so wird der Hahn *7* geschlossen und dann der obere Teil des Apparates (bei *e*) von dem unteren abgetrennt.

Der Stickoxydapparat wird etwas zuvor im Gang gesetzt. Der Stickoxyd, der aus metallischem Kupfer mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 dargestellt wurde, wird mit Natronlauge und conc. Schwefelsäure gewaschen und, absolut frei von Sticktetroxyd, wie die Skizze zeigt, in die Lösung eingeleitet. Hat der Stickoxyd die Lösung passiert, entweicht er durch *a*. Wird kein Gas mehr absorbiert vertauscht man den Stickoxyd- gegen einen Wasserstoffstrom.

Der Apparat wird bei der Darstellung von Aethylendiaminverbindungen in derselben Weise gehandhabt; dagegen muss für die Gewinnung von Nitrosokobaltopentammine ein etwas komplizierteres Verfahren angewandt werden.

Da bei der Zugabe von Ammoniak zu Kobaltsalzlösung, eine Abscheidung von Kobalthydroxyd nicht zu vermeiden ist, muss die Amminlösung unbedingt vor der Einwirkung des Stickoxydes filtriert werden. Man verfährt daher folgendermassen.

Die Kobaltosalzlösung wird in *B* eingefüllt und nun durch das ganze System, wie oben geschildert, Wasserstoff geleitet. Ist der Apparat luftfrei, macht man die Klemmschrauben und den Hahn *7* zu und setzt bei *5* einen Trichter auf. Der Trichter wird mit 25-procentigem Ammoniak gefüllt und dann die Klemmschraube bei *c* aufgemacht. Oeffnet man jetzt vorsichtig bei *5*, so fliesst Ammoniak zu der Kobaltsalzlösung, während Wasserstoff durch *c* entweicht. Der Trichter wird stets nachgefüllt um Luft möglichst auszuschliessen. Ist eine genügende Menge Ammoniak zugegeben, so werden die Klemmschrauben *5* und *6* zugemacht, der Trichter entfernt und nun die Flasche *B* kräftig geschüttelt. Die Amminlösung wird jetzt nach *A* gedrückt, wie oben beschrieben ist. Die Glaswolle in *C* (bei *d*) hält eventuell mitgerissenes Kobalthydroxyd zurück. Die

weitere Behandlung der Lösung mit Stickoxyd und später mit Wasserstoff erfolgt dann wie schon angeführt ist.

Zur Reindarstellung der oben erwähnten Hydroxylaminverbindung erwies sich folgende Vorschrift als zweckmässig.

14 gr Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und dann mit einer Lösung von 8 gr Kaliumhydroxyd in einige ccm Wasser versetzt. 8 gr krystallisiertes Kobaltochlorid ($CoCl_2$, 6aq) in koncentrierter Wasserlösung wurden jetzt in dem eben beschriebenen Apparate mit obiger Hydroxylaminlösung gemischt und die Flüssigkeit dann mit Stickoxyd behandelt. Der braune Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser lange ausgewaschen, mit Alkohol und Aether nachgewaschen und im Vacuum getrocknet.

0,1746 gr Substanz: 0,1728 gr $CoSO_4$
0,1377 » » 22,5 ccm N(19°; 728 mm)
0,1712 » » 0,0754 gr AgCl
0,2643 » » im trockenen Kohlensäurestrom mit Salzsäure zersetzt: 10,8 ccm N(19°; 728 mm). Das Gas wurde, mit Wasserstoff gemischt, der Explosion ausgesetzt: keine Volumabnahme.

$Co_2(ONH_2)_4(H_2O)_2Cl.$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 37,18 %	Co: 37,67 %
N_4: 17,64 »	N_4: 17,89 »
Cl: 11,17 »	Cl: 10,88 »
N_1: 4,41 »	N_1: 4,47 »

β) Aethylendiaminverbindungen.

Das Aethylendiamin ist zur Bildung monomolekularer Kobaltiverbindungen vom Pentammintypus unfähig; es zeigt sich aber, dass auch die Bildung von Bisnitrosoverbindungen der Art

$$\left[\begin{matrix} Co — NO\,H_2N\,.\,CH_2\,en_2 \\ Co — NO\,H_2N\,.\,CH_2\,en_2 \end{matrix}\right] R_4$$

bei der Einwirkung von Stickoxyd auf aethylendiaminhaltige Lösungen von Kobaltosalzen ausbleibt. Bei Aufarbeitung der Reaktionslösung konnten stets nur die Aethylendiaminluteosalze

$$\left[Co(C_2H_4(NH_2)_2)_3\right]R_3$$

isoliert werden.

Triaethylendiaminkobaltinitrat.

Eine Lösung von 11 gr krystallisiertem Kobaltonitrat [$Co(NO_3)_2$, 6aq] wurde mit 10 gr Aethylendiaminhydrat versetzt und durch die Mischung unter Luftabschluss Stickoxyd geleitet. Die weingelbe Flüssigkeit wird bei dieser Behandlung rotbraun, und nach mehreren Stunden beginnt die Abscheidung von grossen, granatroten Krystallen, die, mit Eiswasser gewaschen, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurden.

0,2652 gr Substanz: 0,0970 gr $CoSO_4$
0,1290 » » 34.6 ccm N(18°,5; 716 mm).

$$\left[Co(C_2H_4(NH_2)_2)_3\right](NO_3)_3.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 13,88 %	Co: 13,92 %
N: 29,63 »	N: 29,08 »

Triaethylendiaminkobaltijodid.

Das Nitrat löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf, und aus dieser Lösung schlägt Jodkalium eine gelbe Krystallfällung nieder. Das Jodid wurde mit dem Fällungsmittel, mit Alkohol und Aether gewaschen und 2 Stunden an der Luft getrocknet.

0,0944 gr Substanz: 0,0225 gr $CoSO_4$
0,1704 » » 19,8 ccm N(18°; 721 mm)
0,1322 » » 0,1428 gr AgJ.

$$\left[Co(C_2H_4(NH_2)_2)_3\right]J_3.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 8,99 %	Co: 8,99 %
N: 12,80 »	N: 12,71 »
J: 58,08 »	J: 58,37 »

Triaethylendiaminkobaltichlorid.

Als drittes Glied dieser Reihe wurde das Triaethylendiaminkobaltichlorid isoliert. Statt Aethylendiaminhydrat wurde hier das Chlorhydrat verwendet.

13,3 gr wurden mit 42 ccm 10-procentigem Ammoniak neutralisiert und dann mit einer Lösung von 5 gr krystallisiertem Kobaltochlorid ($CoCl_2$, 6aq) in wenig Wasser gemischt. Wie gewöhnlich wurde jetzt die aethylendiaminhaltige Kobaltosalzlösung mit Stickoxyd behandelt.

Da keine Krystallabscheidung stattfand, wurde die Lösung filtriert und dann mit einer reichlichen Menge Alkohol versetzt. Das Chlorid fällt bei dieser Behandlung in langen, gelben, prismatischen Nadeln aus. Die Krystalle wurden mit Alkohol und Aether gewaschen und 1 Stunde an der Luft getrocknet. Ausbeute 5,0 Gramm.

Das Salz enthält Krystallwasser. Bei Versuchen die Menge desselben zu bestimmen, ergab sich aber, dass Gewichtskonstanz auch bei hoher Temperatur nicht erreicht wird; es entweicht neben Wasser auch Aethylendiamin.

0,4885 gr Substanz verlieren im Vac.: 0,0500 gr

Vacuumkonst. Subst.:
- 0,6386 » » » bei 60° 0,0007 »
- 0,6386 » » » » 105° 0,0811 »

Luftrockene Subst.:
- 0,2344 » » 0,0850 gr $CoSO_4$
- 0,1153 » » 20,0 ccm N(20°,5; 727,5 mm)
- 0,3973 » » 0,3913 gr AgCl
- 0,3572 » » 0,2180 » CO_2 und
- 0,2404 » H_2O.

$$\left[Co(C_2H_4(NH_2)_2)_3\right]Cl_3 + 5H_2O.$$

Berechnet:		*Gefunden:*	
Co:	13,55 %	Co:	13,80 %
N:	19,29 »	N:	19,07 »
Cl:	24,42 »	Cl:	24,33 »
C:	16,53 »	C:	16,71 »
H:	7,80 »	H:	7,48 »

V. Das Nitrosopentamminkobaltooxalat und das Nitrosopentamminkobaltijodidjodat.

α) Nitrosopentamminkobaltooxalat.

Ein neues Glied in der Reihe der schwarzen Nitrosopentamminkobaltoverbindungen wurde in dem Oxalat

$$\begin{matrix} Co \cdots ON(NH_3)_5C_2O_4 \\ \vdots \\ Co \cdots ON(NH_3)_5C_2O_4 \end{matrix}$$

isoliert.

Behandelt man die violette Lösung von Kobaltoxalat in Ammonoxalat mit 25-procentigem Ammoniak und Stickoxyd unter den Vorsichtsmassregeln, die im Kapitel IV eingehend angegeben sind, erhält man eine schwarze Krystallfällung, die nach den Analysen das Analogon der schon beschriebenen Nitrosokobaltsalze darstellt. Die Substanz wurde wie diese mit conc. Ammoniak, Alkohol und Aether gewaschen und in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet. Nach den Ergebnissen der analytischen Behandlung kommt dem Oxalat die obige Formel zu.

0,1115 gr Substanz: 0,0662 gr $CoSO_4$
0,2104 » » 0,1235 » »
0,1267 » » 35,3 ccm N(18°; 718 mm)
0,3678 » » 0,1228 gr Co_2 und 0,2003 gr H_2O.

$$Co_2(NO)_2(NH_3)_{10}(C_2O_4)_2.$$

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 22,51 %	Co: 22,60; 22,34 %
N: 32,06 »	N: 32,35 %
C: 9,16 »	C: 9,10 »
H: 5,72 »	H: 6,03 »

β) Nitrosopentamminkobaltijodidjodat.

Die Behandlung von ammoniakalischer Kobaltnitratlösung mit Stickoxyd liefert je nach der Temperatur der Reaktionsflüssigkeit verschiedene Produkte. Arbeitet man unter Eiskühlung, scheidet sich das schwarze Nitrosopentamminkobaltonitrat ab; bei gewöhn-

licher Temperatur entsteht aber das rote Nitrosopentamminkobaltinitrat, $Co_2(NO)_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 1H_2O$.* Letzteres Salz war das Ausgangsmaterial für die unten beschriebene Verbindung.

Das rote Nitrosonitrat löst sich, wenn auch schwierig, in Wasser, und aus der koncentrierten Lösung scheidet sich beim Zusatz von Kaliumjodid und Kaliumjodat in schönen, braunen Krystallen eine Verbindung aus, die nach den Analysen die Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_{10}(NO)_2J_2(JO_3)_2 + 4H_2O$ besitzt.

2 gr Nitrosopentamminkobaltinitrat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und zu der filtrierten Lösung die getrennt gemachten Auflösungen von 16 gr Kaliumjodid und 4 gr Kaliumjodat in Wasser hinzugefügt. Es scheiden sich sofort sternförmige, glänzend braune Krystalle ab, die mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Die Krystalle wurden mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und in verschiedenen Darstellungen analysiert. Die Jodbestimmung wurde nach vorhergehender Reduktion mit schwefliger Säure ausgeführt, die Bestimmung der als Jodsäure vorhandenen Jodmenge durch Titration mit $\frac{N}{10}$ Natriumthiosulfatlösung nach Zugabe von Kaliumjodid und Salzsäure.

0,1530	gr	Substanz:	0,0467 gr $CoSO_4$
0,2277	»	»	0,0697 » »
0,2384	»	»	0,0732 » »
0,1899	»	»	27,6 ccm N(15°; 726,5 mm)
0,1402	»	»	20,2 » N(15°; 733 mm)
0,1360	»	»	20,1 » N(13°; 722 mm)
0,1799	»	»	0,1648 gr AgJ
0,1602	»	»	18,96 ccm $\frac{N}{10}$ Thiosulfat
0,1145	»	»	13,62 » » »

$Co_2(NO)_2(NH_3)_{10}J_2(Jo_3)_2 + 4H_2O$.

Berechnet:	*Gefunden:*
Co: 11,52 %	Co: 11,62; 11,65; 11,69 %
N: 16,40 »	N: 16,16; 16,26; 16,58 »
2J: 49,60 »	2J: 49,50 %
J (als-JO_3): 24,80 %	J (als-JO_3): 25,05; 25,18 %.

[1] Anm. 329, 194.

LEBENSLAUF.

Ich, Karl Georg Bökman, bin am 26. Okt. 1878 in Stockholm, Schweden, geboren. Nach Studien in der Probeschule des Staates erwarb ich im Jahre 1897 das Reifezeugnis. Die pharmazeutische Lebensbahn einschlagend, verbrachte ich die folgenden sechs Jahre mit diesbezügl. theoretischer und praktischer Tätigkeit und absolvierte in dieser Zeit 1902 das Farmacie-Kandidat-Examen.

Seit dem Herbst 1904 bin ich bei der Ludwig-Maximilians-Universität München immatrikuliert gewesen, wo ich naturwissenschaftliche, speziell chemische Studien betrieben habe.

CENTRALTRYCKERIET, STOCKHOLM 1909.